

JCA12230

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月15日
Date of Application:

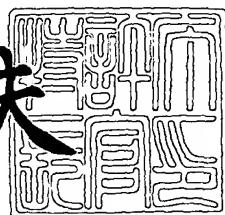
出願番号 特願2002-300068
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2002-300068]

出願人 チッソ株式会社
Applicant(s):
チッソ石油化学株式会社

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3061202

【書類名】 特許願

【整理番号】 770072

【提出日】 平成14年10月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 49/203

C07C 49/225

C08F 16/36

G02F 1/13

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社 機能材料研究所内

【氏名】 井上 博道

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社 機能材料研究所内

【氏名】 春藤 龍士

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ石油化学株式会社 機能材料研究所内

【氏名】 宮澤 和利

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【特許出願人】

【識別番号】 596032100

【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

【代表者】 ▲かせ▼野 修平

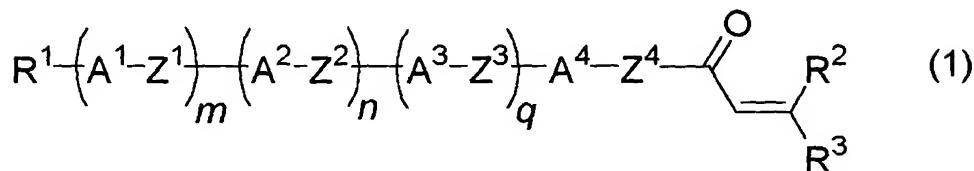
【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 012276**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶性ビニルケトン誘導体およびその重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される化合物。



式中、 R^1 は水素、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、または炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンまたは CN で置き換えられてもよく； R^2 および R^3 は独立して、水素または炭素数1～3のアルキルであり； A^1 、 A^2 、 A^3 、および A^4 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～5のアルキルで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $- (CH_2)_a -$ 、 $- O (CH_2)_a -$ 、 $- (CH_2)_a O -$ 、 $- O (CH_2)_a O -$ 、 $- CH = CH -$ 、 $- C \equiv C -$ 、 $- COO -$ 、 $- OCO -$ 、 $- (CF_2)_2 -$ 、 $- C \equiv C - COO -$ 、 $- OCO - C \equiv C -$ 、 $- CH = CH - (CH_2)_2 -$ 、 $- (CH_2)_2 - CH = CH -$ 、 $- CF = CF -$ 、 $- C \equiv C - HC = CH -$ 、 $- CH = CH - C \equiv C -$ 、 $- OCF_2 -$ 、または $- CF_2O -$ であり、 a は1～20の整数であり； Z^4 は単結合または炭素数1～4の α 、 ω -アルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で

置き換えられてもよく；m、n および q は独立して、0、1 または 2 である。

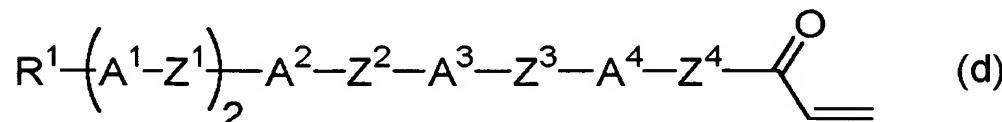
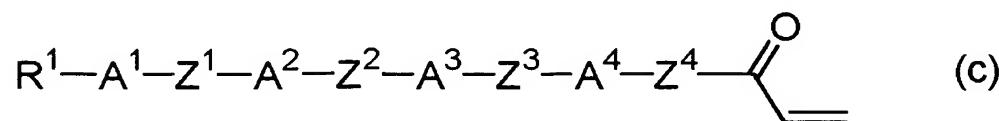
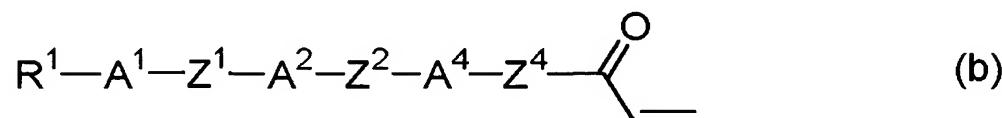
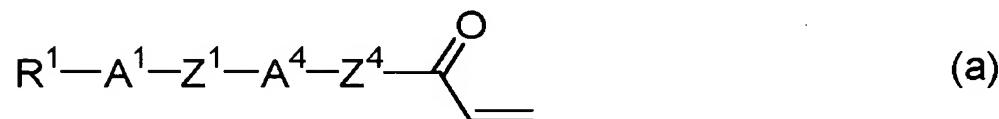
【請求項 2】 式（1）において R² および R³ が水素である請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の式（1）において A¹、A²、A³、および A⁴ が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の式（1）において A¹、A²、A³、および A⁴ が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは 1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく；Z¹、Z² および Z³ が独立して、単結合、- (CH₂)_a-、-O (CH₂)_a-、- (CH₂)_aO-、-O (CH₂)_aO-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-OCF₂-、または-CF₂O- である請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の式（1）において Z⁴ が単結合である請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 6】 式（a）～（d）で表される化合物。



式中、R¹ は水素、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-

OCF_3 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、または炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンまたは $-\text{CN}$ で置き換えられてもよく； A^1 、 A^2 、 A^3 、および A^4 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}=$ は $-\text{N}=$ で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～5のアルキルで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_a\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、または $-\text{CF}_2\text{O}-$ であり、 a は1～20の整数であり； Z^4 は単結合または炭素数1～4の α 、 ω -アルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよい。

【請求項7】 式(a)～(d)において R^1 が水素、ハロゲン、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、炭素数1～10のアルキル、炭素数1～10のアルコキシ、炭素数1～10のアルコキシアルキル、または炭素数2～10のアルケニルであり； A^1 、 A^2 、 A^3 、および A^4 が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 が独立して、単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}$

ー、 $-OCF_2-$ 、または $-CF_2O-$ であり；Z⁴が単結合である請求項6に記載の化合物。

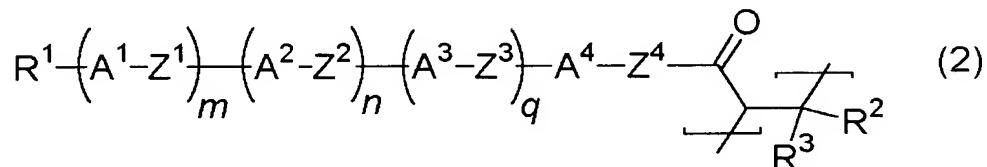
【請求項8】 少なくとも2つの重合性化合物を含有し、少なくとも1つの重合性化合物が請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物である液晶組成物。

【請求項9】 重合性化合物のすべてが請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物である、請求項8に記載の液晶組成物。

【請求項10】 請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物の少なくとも1つと、該化合物以外の重合性化合物の少なくとも1つとを含有する、請求項8に記載の液晶組成物。

【請求項11】 液晶組成物が、さらに光学活性化合物を含有する請求項8～10のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【請求項12】 式(2)で表される構成単位を有する重合体。



式中、R¹は水素、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、-N=C=O、-N=C=S、または炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、または-C≡C-で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンまたは-CNで置き換えられてもよく；R²およびR³は独立して、水素または炭素数1～3のアルキルであり；A¹、A²、A³、およびA⁴は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、任意の-CH=は-N=で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～5のアルキル

で置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $- (C H_2)$
 $a -$ 、 $- O (C H_2) a -$ 、 $- (C H_2) a O -$ 、 $- O (C H_2) a O -$ 、 $- C H$
 $= C H -$ 、 $- C \equiv C -$ 、 $- C O O -$ 、 $- O C O -$ 、 $- (C F_2)_2 -$ 、 $- C \equiv C -$
 $C O O -$ 、 $- O C O - C \equiv C -$ 、 $- C H = C H - (C H_2)_2 -$ 、 $- (C H_2)_2 -$
 $C H = C H -$ 、 $- C F = C F -$ 、 $- C \equiv C - H C = C H -$ 、 $- C H = C H - C \equiv$
 $C -$ 、 $- O C F_2 -$ 、または $- C F_2 O -$ であり、 a は1～20の整数であり；
 Z^4 は単結合または炭素数1～4の α 、 ω -アルキレンであり、このアルキレン
 において任意の $- C H_2 -$ は $- O -$ 、 $- S -$ 、 $- C O O -$ 、または $- O C O -$ で
 置き換えられてもよく； m 、 n および q は独立して、0、1または2である。

【請求項13】 式(2)において R^2 および R^3 が水素である請求項12
 に記載の重合体。

【請求項14】 請求項12に記載の式(2)において A^1 、 A^2 、 A^3 、お
 よび A^4 が独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであ
 り、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい請求項1
 3に記載の重合体。

【請求項15】 請求項12に記載の式(2)において A^1 、 A^2 、 A^3 、お
 よび A^4 が独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであ
 り、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく； Z^1 、
 Z^2 および Z^3 が独立して、単結合、 $- (C H_2) a -$ 、 $- O (C H_2) a -$ 、 $- (C H_2) a O -$ 、 $- O (C H_2) a O -$ 、 $- C H = C H -$ 、 $- C \equiv C -$ 、 $- C O O -$ 、 $- O C O -$ 、 $- O C F_2 -$ 、または $- C F_2 O -$ である請求項13に記載の
 重合体。

【請求項16】 請求項12に記載の式(2)において Z^4 が単結合である
 請求項15に記載の重合体。

【請求項17】 式(2)において R^1 が水素、ハロゲン、 $- C N$ 、 $- C F$
 $_3$ 、 $- C F_2 H$ 、 $- C F H_2$ 、 $- O C F_3$ 、 $- O C F_2 H$ 、炭素数1～10のア
 ルキル、炭素数1～10のアルコキシ、炭素数1～10のアルコキシアルキル、
 または炭素数2～10のアルケニルであり； R^2 および R^3 が水素であり； A^1
 $、A^2$ 、 A^3 、および A^4 が独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-

フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 が独立して、単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-CF_2O-$ であり； Z^4 が単結合である請求項12に記載の重合体。

【請求項18】 請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物の1つを单独重合させて得られる、請求項12に記載の重合体。

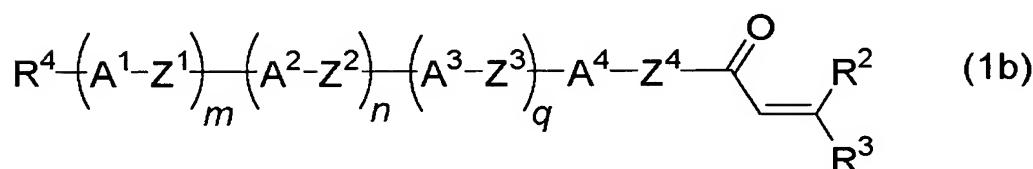
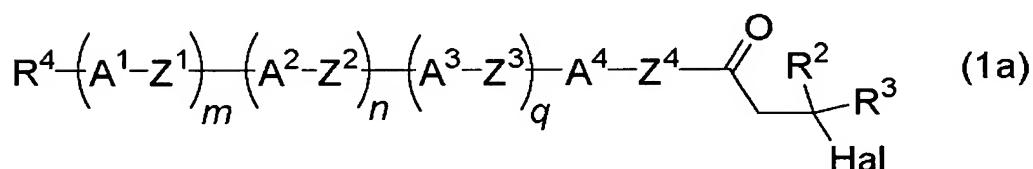
【請求項19】 請求項8～11のいずれか1項に記載の液晶組成物から得られる、請求項12に記載の重合体。

【請求項20】 請求項12～19のいずれか1項に記載の重合体からなる光学異方性体。

【請求項21】 請求項12～19のいずれか1項に記載の重合体を含有する液晶表示素子。

【請求項22】 請求項20記載の光学異方性体を含有する液晶表示素子。

【請求項23】



(式(1a)および(1b)中、 R^4 は水素、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、または炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の

水素はハロゲンまたは $-CN$ で置き換えられてもよく； R^2 および R^3 は独立して、水素または炭素数1～3のアルキルであり； A^1 、 A^2 、 A^3 、および A^4 は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～5のアルキルで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-(CH_2)_a-$ 、 $-O(CH_2)_a-$ 、 $-(CH_2)_aO-$ 、 $-O(CH_2)_aO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-C\equiv C-COO-$ 、 $-OCO-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-HC=CH-$ 、 $-CH=CH-C\equiv C-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-CF_2O-$ であり、 a は1～20の整数であり； Z^4 は単結合または炭素数1～4の α 、 ω -アルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよく； m 、 n および q は独立して、0、1または2であり、 Hal は塩素、臭素またはヨウ素である。)で表される式(1a)の化合物1モル当量に、1～10モル当量の割合のルイス酸を-70℃～200℃で作用させ、脱ハロゲン化水素反応を行うことを特徴とする、式(1b)で表されるビニルケトン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶性の α 、 β -不飽和カルボニル(プロペノイル)を有する化合物、その重合体、重合体の用途、および前記化合物の製造方法に関する。この重合体は光学異方性体、液晶表示素子などに利用できる。

【0002】

【従来の技術】

近年、偏光板、位相差板などの光学異方性体に重合性の液晶性化合物が利用されている。この化合物が液晶状態において光学異方性を有し、重合によりこの異方性が固定化されるためである。光学異方性体に必要な光学的特性は目的によつて異なるので、目的にあった特性を有する化合物が必要である。この化合物は重合して重合体とし、それを成形して利用することが一般的である。このような目的に使用される化合物は、前記の異方性に加えて重合体に関する特性も重要である。この特性は、化合物の重合速度、重合体の透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などである。

【0003】

アクリレートは重合反応性が大きく、得られる重合体が高い透明性を有するので、このような目的に用いられる（例えば、特許文献1、特許文献2および特許文献3参照。）。しかし、これらのアクリレートは、液晶性、その他の化合物との相溶性、光学異方性などの特性を充分に満たすとは言い難い。また、これらアクリレートの重合体が好適な透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などを有するとは限らない。そこで、液晶相の上限温度が高く、または液晶相の温度範囲が広く、相溶性に優れた化合物、およびそれらを用いて得られる機械的強度、塗布性、溶解度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などに優れた重合体の開発が緊急の課題である。

【0004】

α , β -不飽和カルボニルを有する液晶性化合物に関する従来の技術は、例えば、特許文献4および特許文献5などである。

【0005】

【特許文献1】

特開平7-17910号公報

【特許文献2】

特開平8-3111号公報

【特許文献3】

特開平9-316032号公報

【特許文献4】

独国特許出願公開第19919153号明細書

【特許文献5】

国際公開第97/23580号パンフレット

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第一の目的は、液晶相の上限温度が高く、他の化合物との優れた相溶性を有し、さらに、光学異方性などの必要な特性を有する重合性の液晶性化合物、およびこの化合物を含有する液晶組成物を提供することである。第二の目的は、透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などの特性に優れた重合体、およびこの重合体から製造した光学異方性体を提供することである。第三の目的は、この重合体を含有する液晶表示素子を提供することである。第四の目的は、前記液晶性化合物の製造方法を提供することである。

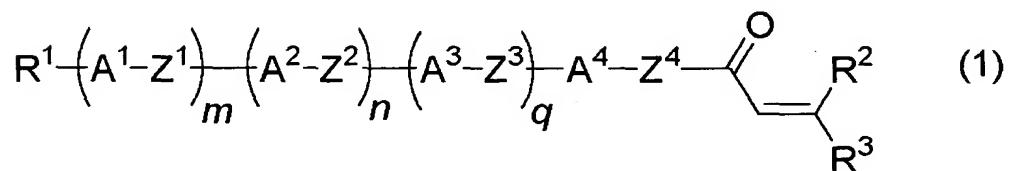
【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための手段は次の項のとおりである。

【0008】

1. 式(1)で表される化合物。



式(1)において、 R^1 は水素、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、または炭素数1~20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンまたは $-CN$ で置き換えられてもよい。隣接する2つの $-CH_2-$ が $-O-O-$ 、 $-$

O-S-または-S-S-のように置き換えられない方が好ましい。

【0009】

「アルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-などで置き換えられてもよい」の句の意味を一例で示す。C₄H₉-において任意の-CH₂-を-O-または-CH=CH-で置き換えた基の一部は、C₃H₇O-、CH₃-O-(CH₂)₂-、CH₃-O-CH₂-O-、H₂C=CH-(CH₂)₃-、CH₃-CH=CH-(CH₂)₂-、およびCH₃-CH=CH-CH₂-O-である。このように「任意の」語は、「区別なく選択された少なくとも1つの」を意味する。化合物の安定性を考慮して、酸素と酸素とが隣接したCH₃-O-O-CH₂-よりも、酸素と酸素とが隣接しないCH₃-O-CH₂-O-の方が好ましい。

【0010】

好ましいR¹は、水素、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、炭素数1～10のアルキル、炭素数1～10のアルコキシ、炭素数1～10のアルコキシアルキル、および炭素数2～10のアルケニルである。これらの基において、アルキルおよびアルケニルは分岐よりも直鎖の方が好ましい。特に好ましいR¹は、水素、フッ素、塩素、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、プロポキシプロピル、2-フルオロエチル、3-フルオロプロピル、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、アリル、3-ブテニル、および3-ペンテニルである。

【0011】

R²およびR³は独立して、水素または炭素数1～3のアルキルである。好ましいR²およびR³は、水素である。

【0012】

A¹、A²、A³、およびA⁴は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、任意の-CH=は-N=で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～5のアルキルで置き換えられてもよい。化合物の安定性を考慮して、酸素と酸素とが隣接した-CH₂-O-O-CH₂-よりも、酸素と酸素とが隣接しない-CH₂-O-CH₂-O-の方が好ましい。

【0013】

好ましいA¹、A²、A³、またはA⁴は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、6-フルオロピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトロヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、およびフルオレン-2, 7-ジイルである。特に好ましいA¹、A²、A³、またはA⁴は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、および2, 6-ジフルオロ-1, 4-フェニレンである。1, 4-シクロヘキシレンおよび1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルの立体配置はシスよりもトランスの方が好ましい。

【0014】

大きな光学異方性を有する化合物は、A¹、A²、A³、またはA⁴がハロゲンで置換されてもよい1, 4-フェニレン、ピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトロヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、またはフルオレン-2, 7-ジイルであることが好ましい。小さな光学異方性を有する化合物は、A¹、A²、A³

、またはA⁴がシクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキセン-1, 4-ジイルまたは1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルであることが好ましい。これらの化合物において、R¹から数えて2番目の環が1, 4-フェニレンであると相溶性の点で好ましい。R¹から数えて2番目の環が、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられた1, 4-フェニレンであると大きな誘電率異方性の点で好ましい。

【0015】

Z¹、Z²およびZ³は独立して、単結合、-(CH₂)_a-、-O(CH₂)_a-、-(CH₂)_aO-、-O(CH₂)_aO-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-(CF₂)₂-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH=CH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-HC=CH-、-CH=CH-C≡C-、-OCF₂-、または-CF₂O-であり、aは1~20の整数である。

【0016】

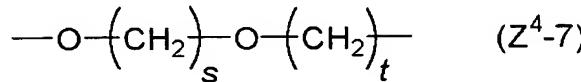
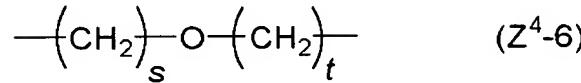
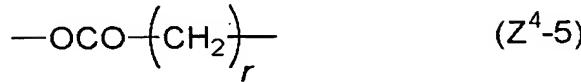
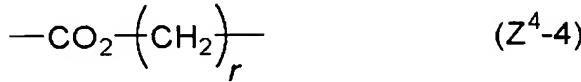
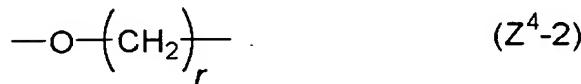
好ましいZ¹、Z²またはZ³は、単結合、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-O(CH₂)₃-、-CH₂O-、-(CH₂)₃O-、-O(CH₂)₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-(CF₂)₂-、-CF=CF-、-OCF₂-、または-CF₂O-である。特に好ましいZ¹、Z²またはZ³は、単結合、-(CH₂)₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-O(CH₂)₂O-、-CH=CH-、-(CH₂)₄-、-CF=CF-、-OCF₂-、または-CF₂O-である。小さな粘性を有する化合物は、Z¹、Z²またはZ³が単結合、-(CH₂)₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-OCF₂-、または-CF₂O-であることが好ましい。これらの結合基において、二重結合はシスよりもトランスの方が好ましい。

【0017】

Z⁴は単結合または炭素数1~4の α , ω -アルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-COO-、または-OCO-で置き換えられてもよい。 α , ω -アルキレンにおいて好ましい炭素数は2~4であり、特に好ましい炭素数は3~4である。 α , ω -アルキレンの好ましい例

は、(Z⁴-1)～(Z⁴-7)である。

【0018】



【0019】

(Z⁴-1)～(Z⁴-7)において、rは1～4の整数であり、sおよびtは独立して、1または2の整数である。製造の容易さ、特性を考慮した場合、Z⁴が単結合である化合物が最も好適である。

【0020】

m、nおよびqは独立して、0、1または2である。m、nおよびqの和が1の場合は、六員環などの環を2つ有する二環の化合物である。m、nおよびqの和が2と3の場合は、それぞれ三環と四環の化合物である。mが2である場合、2つのA¹（または2つのZ¹）は同一であってもよいし、または異なってもよい。nが2である場合およびqが2である場合についても同様である。液晶相の温度範囲を低温側に設定したい場合は二環を、比較的高温側に設定したい場合は三環または四環化合物を選択すればよい。より高温側に液晶相の温度範囲を設定したい場合は、m、nおよびqの和が4、5または6である化合物を選択すればよい。

【0021】

2. 式（1）においてR²およびR³が水素である1項に記載の化合物。
3. 1項に記載の式（1）においてA¹、A²、A³、およびA⁴が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい2項に記載の化合物。

【0022】

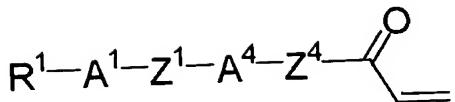
4. 1項に記載の式（1）においてA¹、A²、A³、およびA⁴が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく；Z¹、Z²およびZ³が独立して、单結合、- (CH₂)_a-、-O (CH₂)_a-、- (CH₂)_aO-、-O (CH₂)_aO-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-OCF₂-、または-CF₂O-である2項に記載の化合物。

【0023】

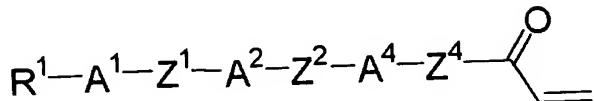
5. 1項に記載の式（1）においてA¹、A²、A³、およびA⁴が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく；Z¹、Z²およびZ³が独立して、单結合、- (CH₂)_a-、-O (CH₂)_a-、- (CH₂)_aO-、-O (CH₂)_aO-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-OCF₂-、または-CF₂O-であり；Z⁴が单結合である2項に記載の化合物。

【0024】

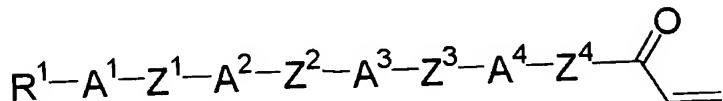
6. 式（a）～（d）で表される化合物。



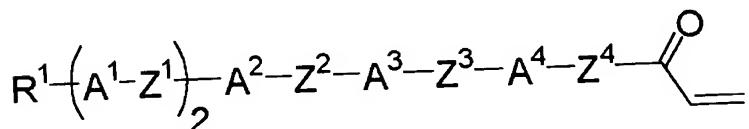
(a)



(b)



(c)



(d)

式中、 R^1 は水素、ハロゲン、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $-\text{N}=\text{C=O}$ 、 $-\text{N}=\text{C=S}$ 、または炭素数1~20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF=CF}-$ 、または $-\text{C}\equiv\text{C}-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンまたは $-\text{CN}$ で置き換えられてもよく； A^1 、 A^2 、 A^3 、および A^4 は独立して、1, 4-シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}=$ は $-\text{N}=$ で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~5のアルキルで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、単結合、 $-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_a\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF=CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HC=CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、または $-\text{CF}_2\text{O}-$ であり、 a は1~20の整数であり； Z^4 は単結合または炭素数1~4の α , ω -アルキレンであり、このアルキレンは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF=CF}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{HC=CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OCF}_2-$ 、または $-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{O}-$ である。

キレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、または $-OC$
 $O-$ で置き換えられてもよい。

【0025】

7. 式(a)～(d)において R^1 が水素、ハロゲン、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数1～10のアルキル、炭素数1～10のアルコキシ、炭素数1～10のアルコキシアルキル、または炭素数2～10のアルケニルであり； A^1 、 A^2 、 A^3 、および A^4 が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 が独立して、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-O(CH_2)_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-CF_2O-$ であり； Z^4 が単結合である6項に記載の化合物。

【0026】

8. 少なくとも2つの重合性化合物を含有し、少なくとも1つの重合性化合物が1～7項のいずれか1項に記載の化合物である液晶組成物。

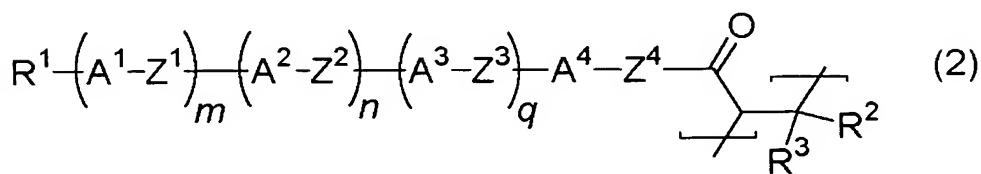
9. 重合性化合物のすべてが1～7項のいずれか1項に記載の化合物である、8項に記載の液晶組成物。

10. 1～7項のいずれか1項に記載の化合物の少なくとも1つと、該化合物以外の重合性化合物の少なくとも1つとを含有する、8項に記載の液晶組成物。

11. 液晶組成物が、さらに光学活性化合物を含有する8～10項のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【0027】

12. 式(2)で表される構成単位を有する重合体。



式中、R¹は水素、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、-N=C=O、-または-N=C=S、または炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、または-C≡C-で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンまたは-CNで置き換えられてもよく；R²およびR³は独立して、水素または炭素数1～3のアルキルであり；A¹、A²、A³、およびA⁴は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、またはビシクロ[3.1.0]ヘキサン-3, 6-ジイルであり、これらの環において任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、任意の-CH=は-N=で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～5のアルキルで置き換えられてもよく；Z¹、Z²およびZ³は独立して、単結合、-(CH₂)_a-、-O(CH₂)_a-、-(CH₂)_aO-、-O(CH₂)_aO-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-(CF₂)₂-、-C≡C-COO-、-OCO-C≡C-、-CH=CH-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-CH=CH-、-CF=CF-、-C≡C-HC=CH-、-CH=CH-C≡C-、-OCF₂-、または-CF₂O-であり、aは1～20の整数であり；Z⁴は単結合または炭素数1～4の α 、 ω -アルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-COO-、または-OCO-で置き換えられてもよく；m、nおよびqは独立して、0、1または2である。

【0028】

13. 式(2)においてR²およびR³が水素である12項に記載の重合体。
 14. 12項に記載の式(2)においてA¹、A²、A³、およびA⁴が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい13項に記載の重合体。

【0029】

15. 12項に記載の式(2)においてA¹、A²、A³、およびA⁴が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく；Z¹、Z²およびZ³が独立して、単結合、-(CH₂)_a-、-O(CH₂)_a-、-(CH₂)_aO-、-O(CH₂)_aO-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-OCF₂-、または-CF₂O-である13項に記載の重合体。

16. 12項に記載の式(2)においてZ⁴が単結合である15項に記載の重合体。

【0030】

17. 式(2)においてR¹が水素、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、炭素数1～10のアルキル、炭素数1～10のアルコキシ、炭素数1～10のアルコキシアルキル、または炭素数2～10のアルケニルであり；R²およびR³が水素であり；A¹、A²、A³、およびA⁴が独立して、1, 4-シクロヘキシレンまたは1, 4-フェニレンであり、これらの環において任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよく；Z¹、Z²およびZ³が独立して、単結合、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-O(CH₂)₃-、-CH₂O-、-(CH₂)₃O-、-O(CH₂)₂O-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-(CF₂)₂-、-CF=CF-、-OCF₂-、または-CF₂O-であり；Z⁴が単結合である12項に記載の重合体。

【0031】

18. 1～7項のいずれか1項に記載の化合物の1つを単独重合させて得られる、12項に記載の重合体。

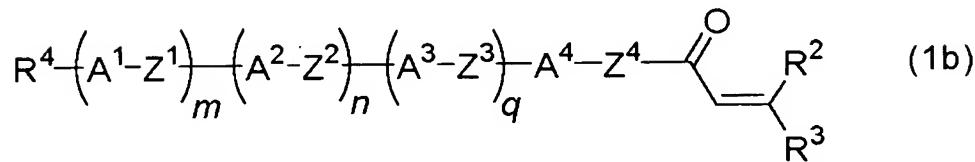
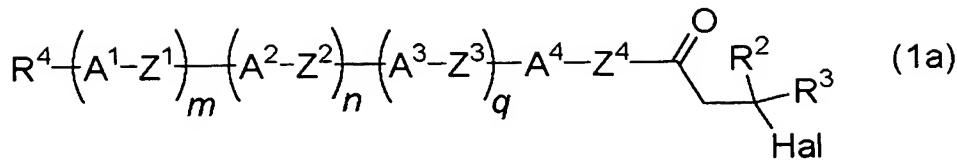
19. 8～11項のいずれか1項に記載の液晶組成物から得られる、12項に記載の重合体。

20. 12～19項のいずれか1項に記載の重合体からなる光学異方性体。

21. 12～19項のいずれか1項に記載の重合体を含有する液晶表示素子。

22. 20項に記載の光学異方性体を含有する液晶表示素子。

23.



(式 (1a) および (1b) 中、 R^4 は水素、 ハロゲン、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、 または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、 このアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 または $-C\equiv C-$ で置き換えられてもよく、 任意の水素はハロゲンまたは CN で置き換えられてもよく； R^2 および R^3 は独立して、 水素または炭素数 1 ~ 3 のアルキルであり； A^1 、 A^2 、 A^3 、 および A^4 は独立して、 1, 4-シクロヘキシレン、 1, 4-シクロヘキセニレン、 1, 4-フェニレン、 ナフタレン-2, 6-ジイル、 テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、 フルオレン-2, 7-ジイル、 ビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1, 4-ジイル、 またはビシクロ [3. 1. 0] ヘキサン-3, 6-ジイルであり、 これらの環において任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、 任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、 これらの環において任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ~ 5 のアルキルで置き換えられてもよく； Z^1 、 Z^2 および Z^3 は独立して、 単結合、 $- (CH_2)_a -$ 、 $-O(CH_2)_a -$ 、 $- (CH_2)_a O -$ 、 $-O(CH_2)_a O -$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OC$ $O -$ 、 $- (CF_2)_2 -$ 、 $-C\equiv C-COO-$ 、 $-OCO-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-(CH_2)_2 -$ 、 $- (CH_2)_2 -CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-HC=CH-$ 、 $-CH=CH-C\equiv C-$ 、 $-OCF_2 -$ 、 または $-CF_2O-$ であり、 a は 1 ~ 20 の整数であり； Z^4 は単結合または炭素数 1 ~ 4 の α 、 ω -アルキレンであり、 このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 または $-OCO-$ で置き換えられてもよく； m 、 n および q は独

立して、0、1または2であり、H_alは塩素、臭素またはヨウ素である。)で表される式(1a)の化合物1モル当量に、1~10モル当量の割合のルイス酸を-70℃~200℃で作用させ、脱ハロゲン化水素反応を行うことを特徴とする、式(1b)で表されるビニルケトン化合物の製造方法。

【0032】

【発明の実施の形態】

この明細書における用語の使い方は次のとおりである。用語「液晶性化合物」は、液晶相を有する化合物、および液晶相を有しないが液晶組成物の成分として有用な化合物の総称として用いる。重合性の用語はこの技術分野において光、熱、触媒などの方法により重合し、重合体を与える能力を意味する。液晶性化合物と液晶組成物の用語は、それぞれ化合物と組成物とで表記することがある。式(1)で表される化合物を、化合物(1)と表記することがある。化合物(1)から得られる重合体を、重合体(2)と表記することがある。アクリレートとメタアクリレートとを(メタ)アクリレートと表記がある。

【0033】

化合物(1)および重合体(2)は次の特徴を有する。

(1) 化合物(1)は二環~七環を有し、 α , β -不飽和カルボニルを重合部位として有する。

(2) 化合物(1)は、通常使用される条件下において物理的および化学的に極めて安定であり、他の化合物との相溶性がよい。

(3) 化合物(1)を構成する環、結合基または側鎖を適当に選ぶことによって、大きい誘電率異方性、小さい誘電率異方性、大きい光学異方性、小さい光学異方性、小さい粘度などの物性値を調整することができる。

(4) 化合物(1)の構造を適切に選択することで、重合体(2)は最適な透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などの特性を有する。これらの特性はJISなどに定義された測定方法に従って求めることができる。

【0034】

化合物(1)の物性は次のとおりである。

二環および三環の化合物（1）は小さな粘度を有する。三環以上の化合物（1）は高い透明点（液晶相—等方性液体の相転移温度）を有する。化合物（1）は三環以上の化合物であっても、溶媒に溶解した場合、濡れ性が良好なので、組成物の調製、基板上への塗布および薄膜化において有利である。三環以上の化合物（1）は液晶相の非常に広い温度領域を有する。特に、高温度領域に液晶相を有するので、二環の化合物（1）と混合することで低温度領域までを液晶相の温度領域でカバーされた液晶組成物を調製できる。

【0035】

少なくとも2つのシクロヘキサン環を有する化合物（1）は、高い透明点、小さな光学異方性および小さな粘度を有する。少なくとも1つのベンゼン環を有する化合物（1）は、比較的大きな光学異方性および大きな液晶配向秩序度（オーダー・パラメーター）を有する。少なくとも2つのベンゼン環を有する化合物（1）は、特に大きな光学異方性、液晶相の広い温度範囲および高い化学的安定性を有する。

【0036】

1, 4-フェニレンに結合したR¹がフッ素、-CN、-CF₃、-OCF₃、または-OCF₂Hであり、R¹の一方のオルト位、または両方のオルト位がフッ素である化合物（1）は、化学的に安定であり、誘電率異方性が特に大きい。R¹がアルキルまたはアルコキシであり、A¹、A²、A³、およびA⁴の少なくとも1つが2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンである化合物（1）は、化学的に安定であり、誘電率異方性が負である。

【0037】

R¹が α 、 β -不飽和カルボニルを有する化合物（1）は、重合して主鎖型重合体（架橋型）を与える。主鎖型重合体は機械的強度においてより有利である。

【0038】

Z¹、Z²、Z³、およびZ⁴のすべてが単結合である化合物（1）は、特に高い透明点を有する。結合基が二重結合を有する化合物（1）は、液晶相の広い温度範囲を有する。結合基が三重結合を有する化合物（1）は、特に大きな光学異方性を有する。

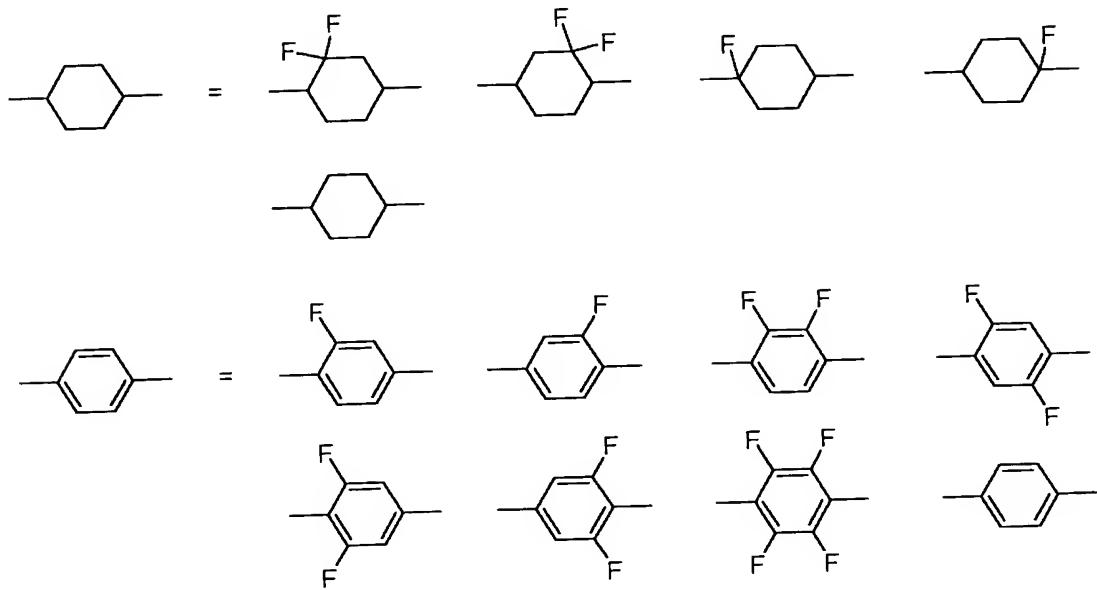
【0039】

これらのことから環、側鎖および結合基を適切に選択することにより、目的の物性を有する化合物（1）を得ることができる。化合物（1）を構成する原子がその同位体であっても同様の特性を有するので好ましく用いることができる。

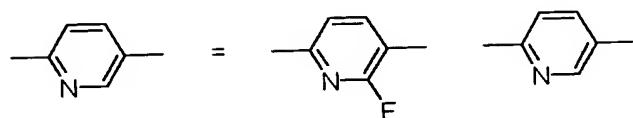
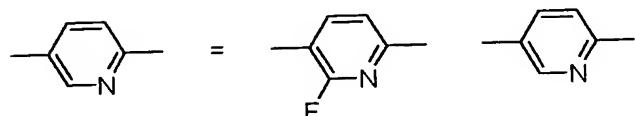
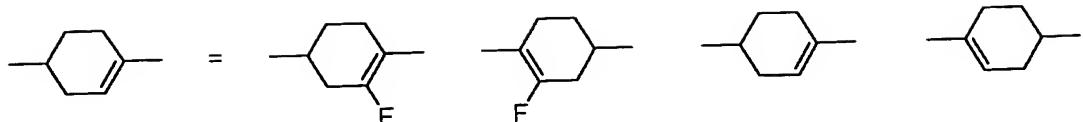
【0040】

化合物（1）の好ましい例は、化合物（1-1）～（1-59）である。これらの化合物において、R₁、R₂、R₃、Z₁、Z₂、Z₃、およびZ₄の意味は式（1）と同一である。化合物（1-1）～（1-59）において、1、4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、ピリジン-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、およびフルオレン-2,7-ジイルは、下記式で示すようにフッ素で置換されてもよい。

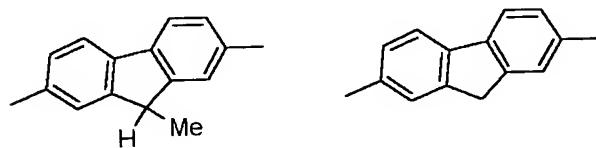
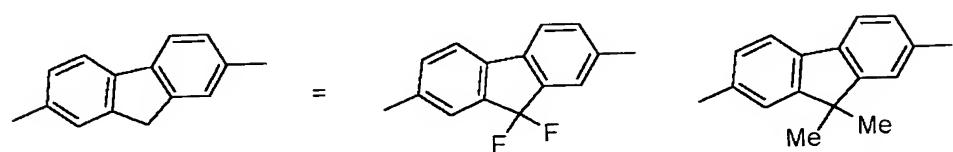
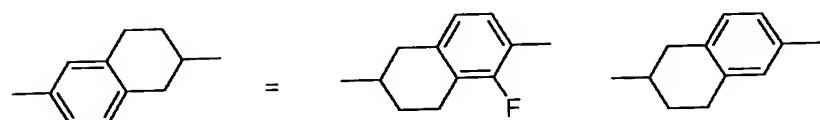
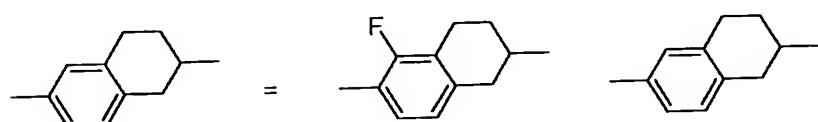
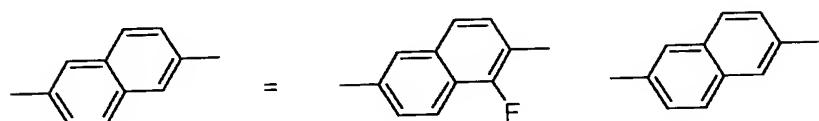
【0041】



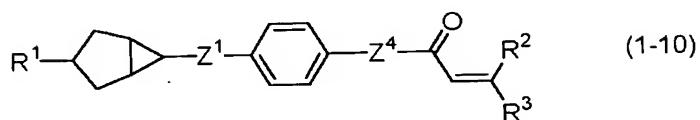
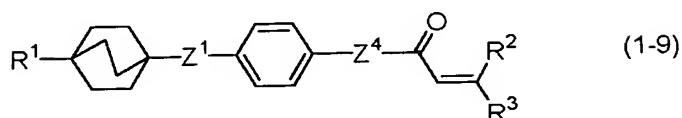
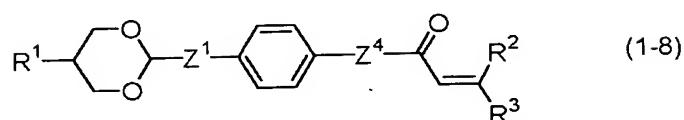
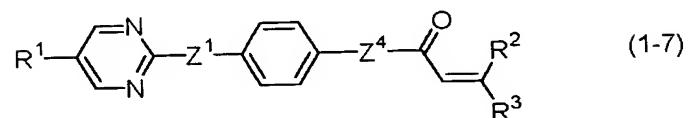
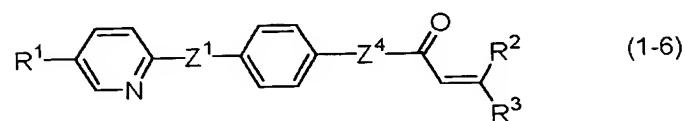
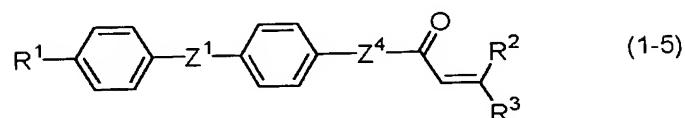
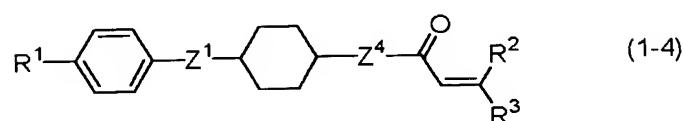
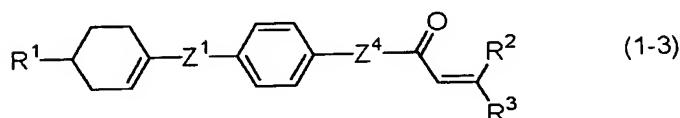
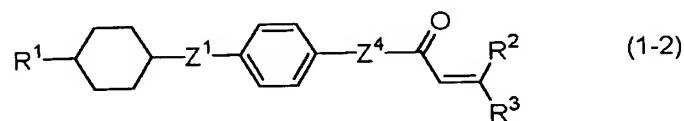
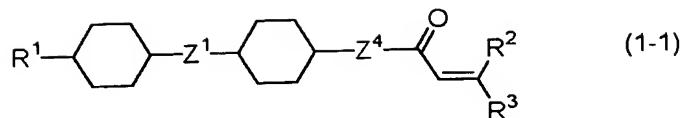
【0042】



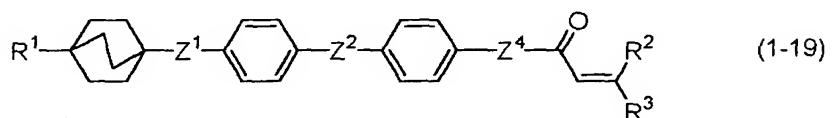
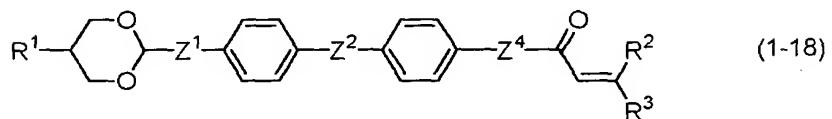
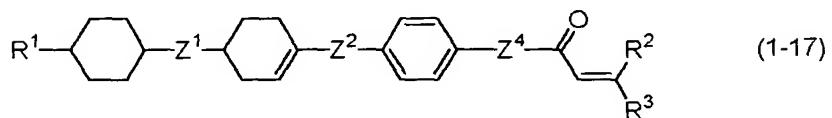
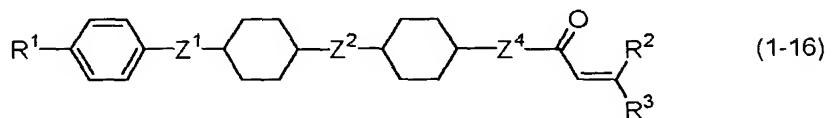
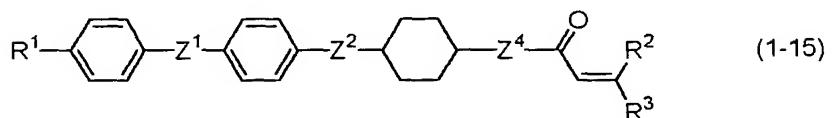
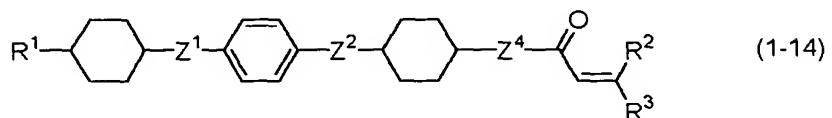
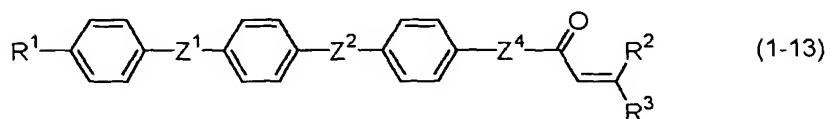
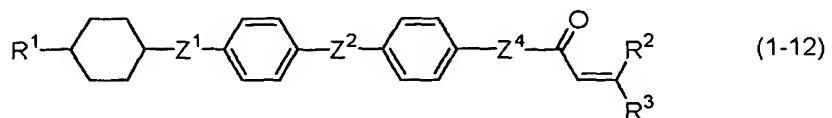
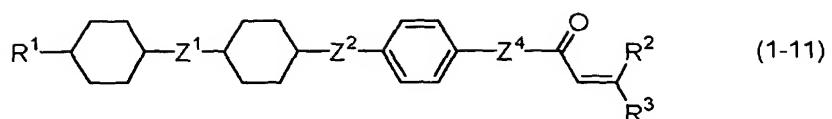
【0043】



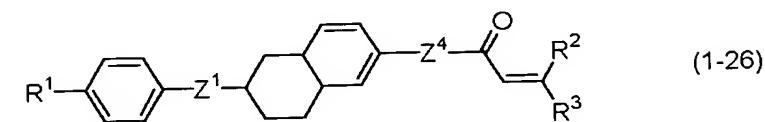
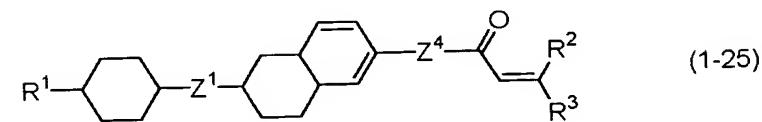
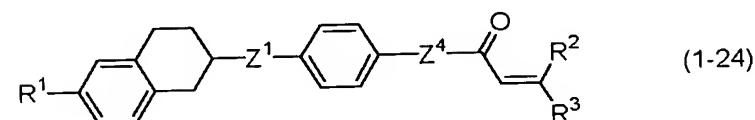
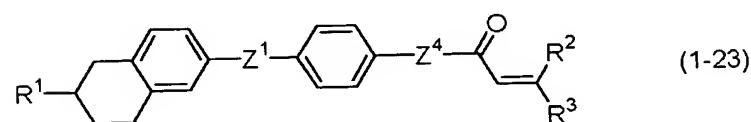
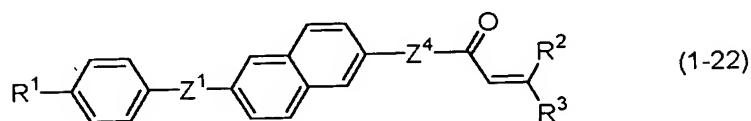
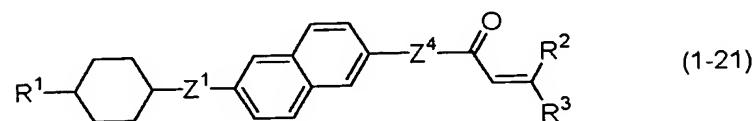
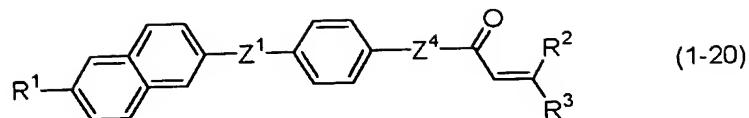
【0044】



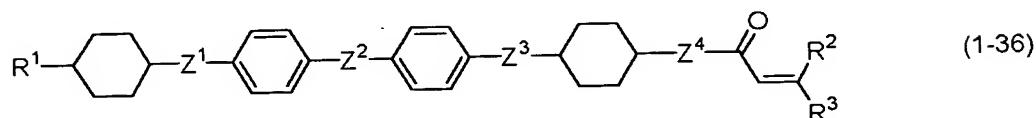
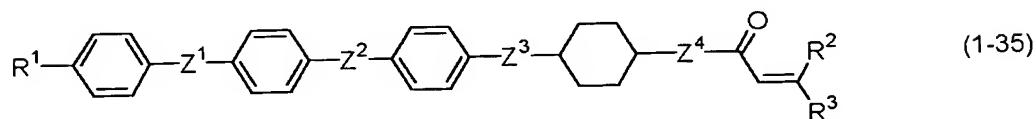
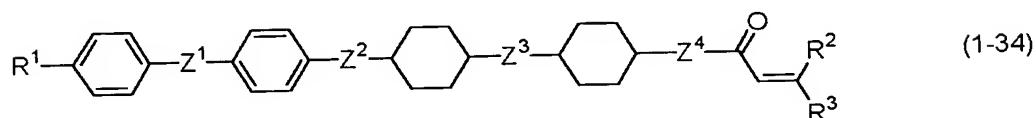
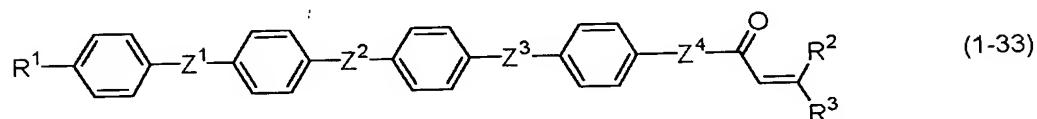
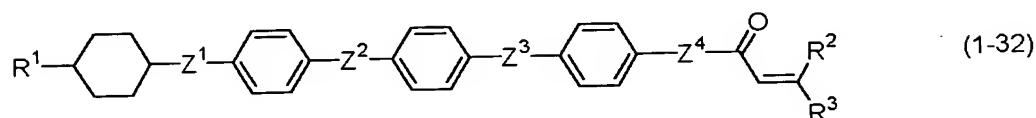
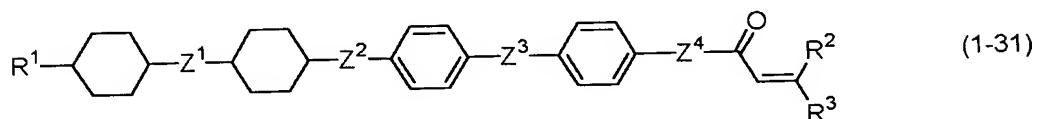
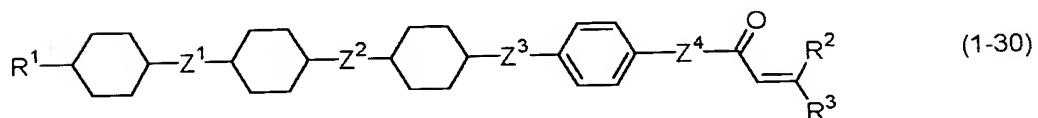
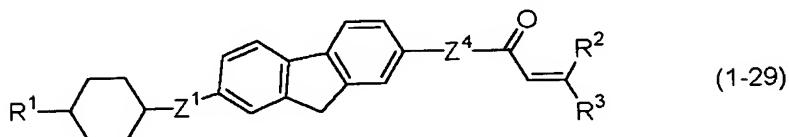
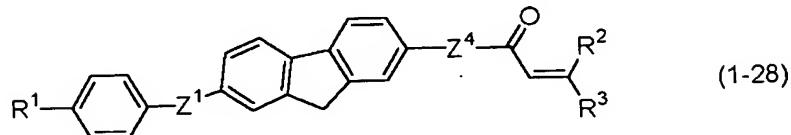
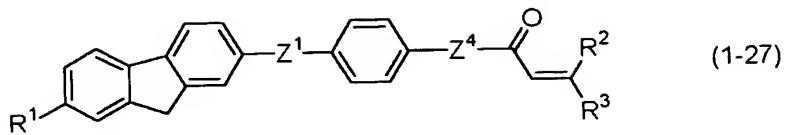
【0045】



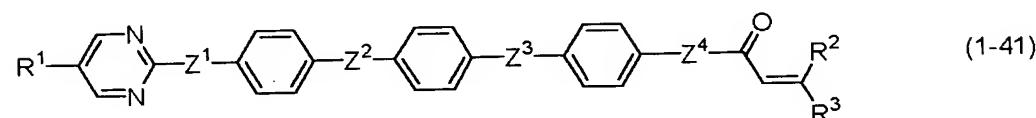
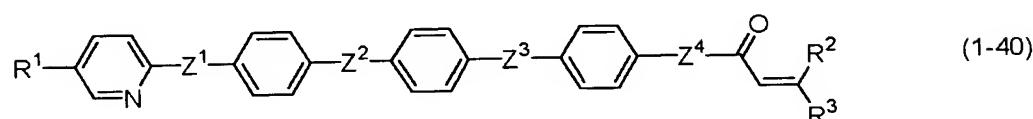
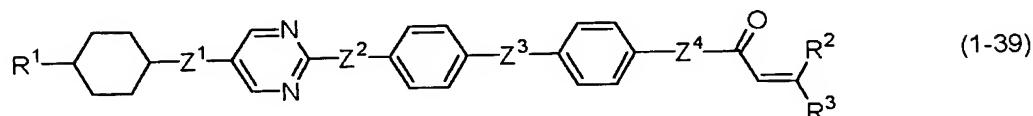
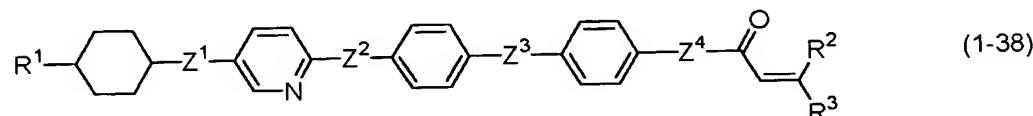
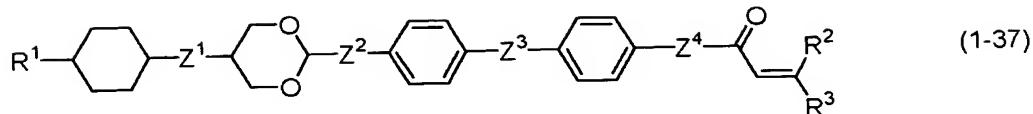
【0046】



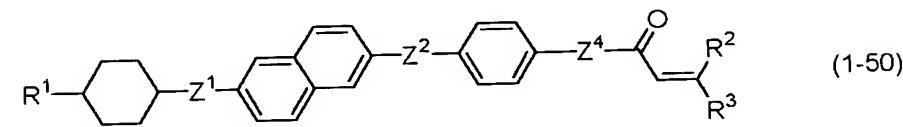
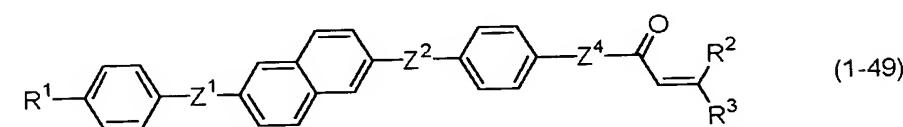
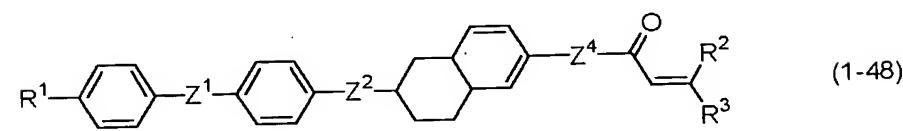
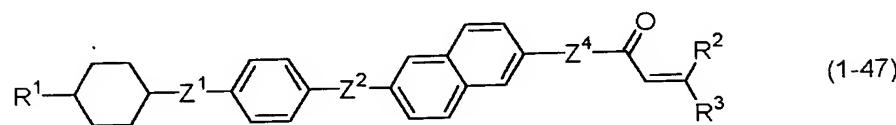
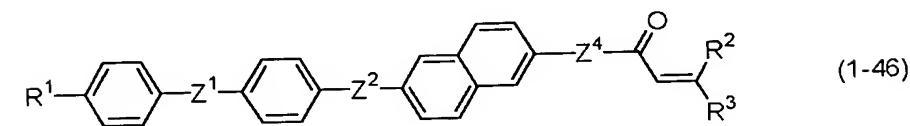
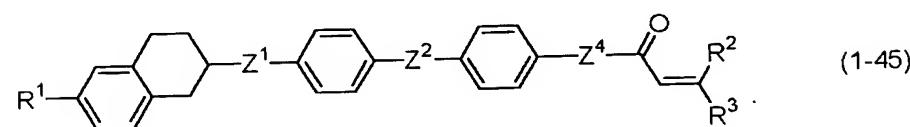
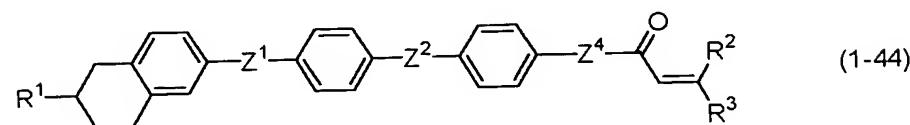
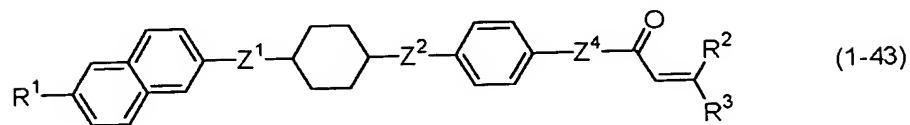
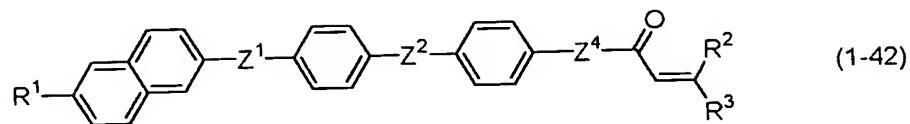
【0047】



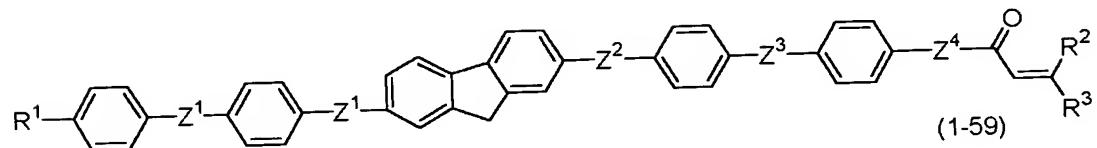
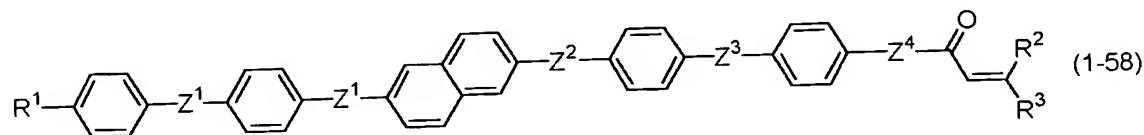
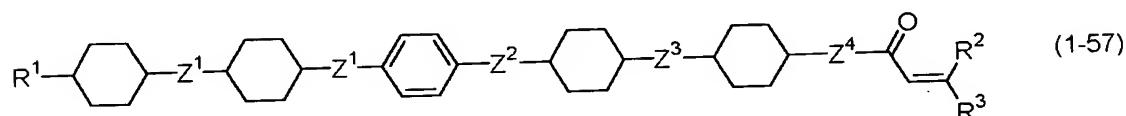
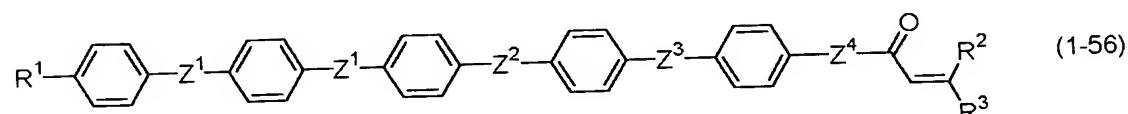
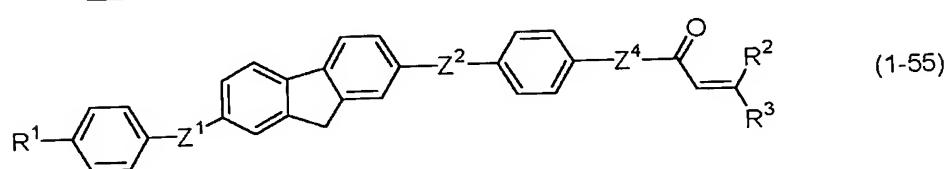
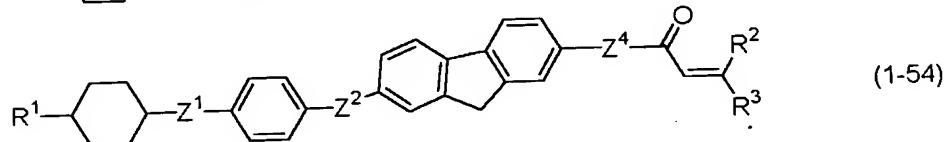
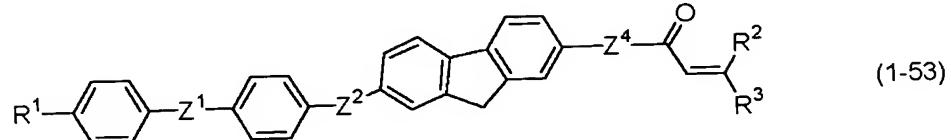
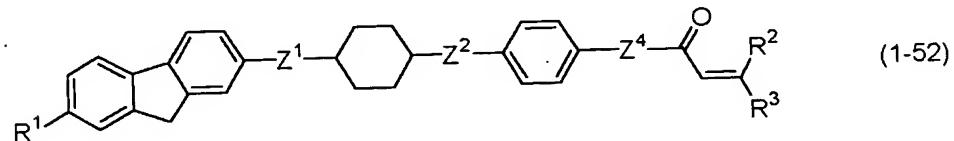
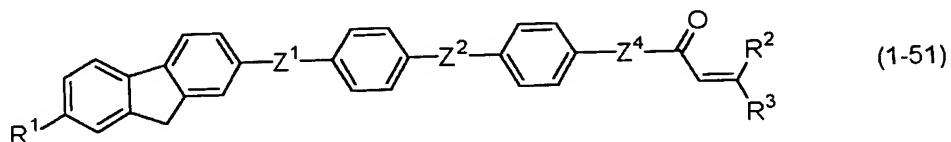
【0048】



【0049】



【0050】



化合物（1）のさらに好ましい例は、化合物（1-1）～（1-5）、化合物（1-11）～（1-16）、化合物（1-20）～（1-29）、化合物（1

-33)、化合物(1-49)、化合物(1-50)、化合物(1-55)、および化合物(1-59)である。

【0051】

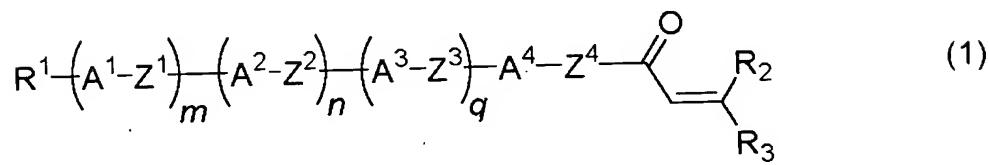
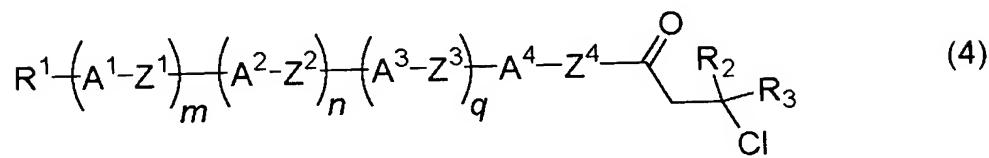
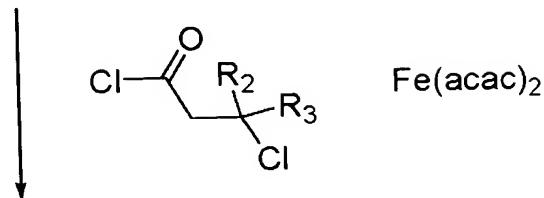
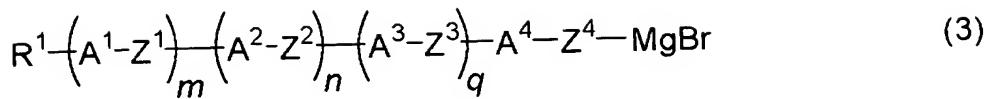
次に、化合物(1)の製造方法について説明する。

化合物(1)は、ホーベン・ワイル(Houben Wyle, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc.)、オーガニック・シンセシーズ(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座(丸善)などに記載された有機化学における合成方法を駆使することにより製造できる。

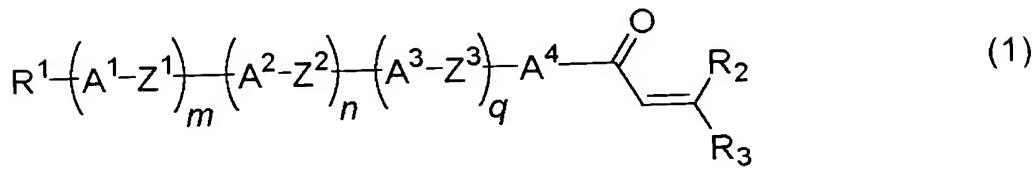
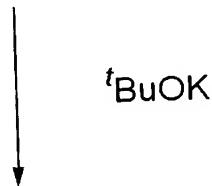
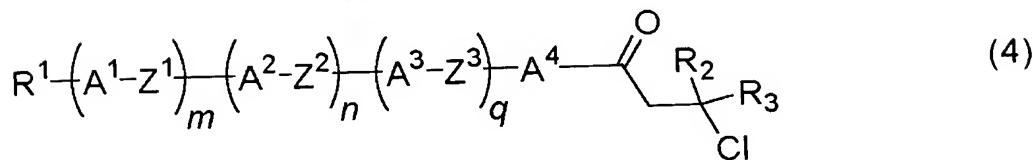
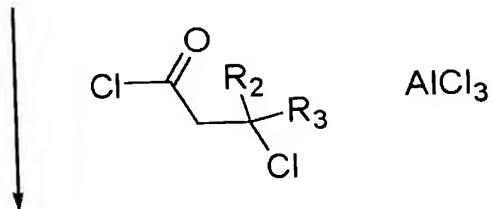
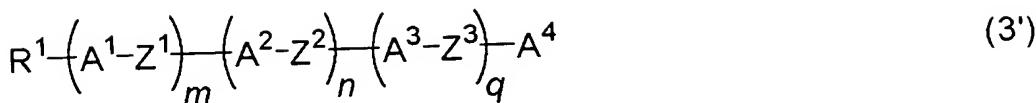
【0052】

α , β -不飽和カルボニルは次の方法で構築できる。グリニヤール試薬(3)に、 β -クロロ酸クロリドを作用し化合物(4)とする。その後、塩基性条件下脱HCl反応を行うことによって化合物(1)を製造できる。例えば、かか下で脱HCl反応を行うことによって化合物(1)を製造できる。例えば、かか下で脱HCl反応を行うことによって化合物(1)を製造できる。文献: Org. Synth. 2000, 78, 142151)。グリニヤール試薬(3)と β -クロロプロピオン酸クロリド誘導体の反応は、Tetrahedron Lett., 1987, 28(18), 2053の方法に従い好適に実施できる。Z⁴が単結合、A⁴がベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、またはフルオレン環である場合、化合物(4)は、無水塩化アルミニウムなどを用いたフリーデル・クラフツ反応でも簡単に合成できる。Z⁴が単結合、A⁴がベンゼン環、ナフタレン環、テトラヒドロナフタレン環、またはフルオレン環である場合、化合物(4)は前述の塩基性条件下、円滑に脱HCl反応が進行しない。生成物の分解、副反応、重合などを伴い、非常に複雑な混合物が得られる。しかし、ルイス酸を用いることでこの問題は解決できる。すなわち、化合物(4)または前記化合物(1a)1モル当量に、1~10モル当量、好ましくは1~5モル当量の割合のルイス酸を-70℃~200℃で作用させ、脱ハロゲン化水素反応を行うことで化合物(1)を製造できる。好適なルイス酸は無水塩化アルミニウムである。

【0053】



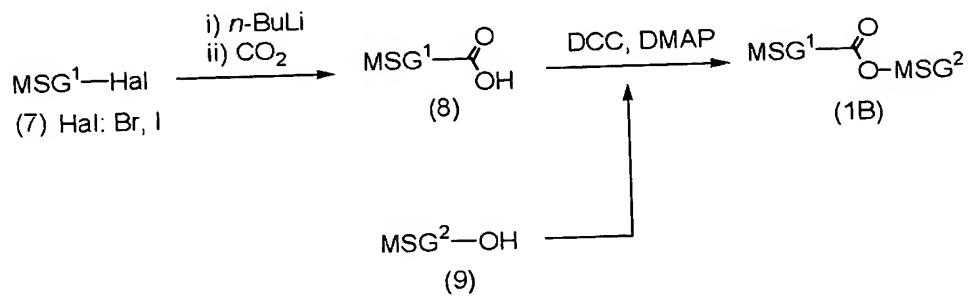
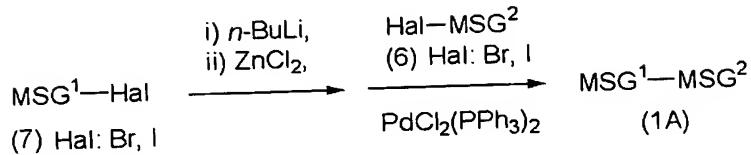
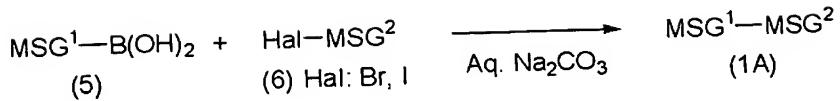
【0054】



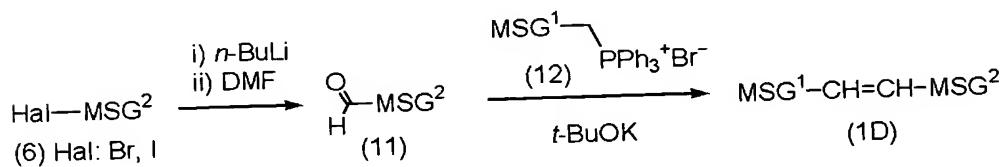
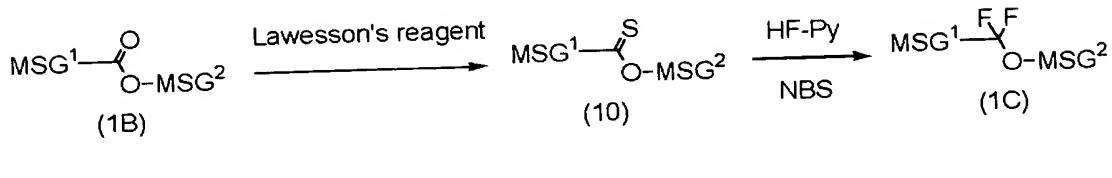
【0055】

化合物（1）の主骨格（液晶残基）は次に示す方法で、またはそれらを適切に組み合わせることで構築できる。すなわち、結合基 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、または Z^4 を生成する方法の一例に関して、最初にスキームを示し、次にスキームの製造方法を説明する。このスキームにおいて、MSG1 または MSG2 は少なくとも 1 つの環を有する 1 個の有機基である。スキームで用いた複数の MSG1（または MSG2）は、同一であってもよいし、異なってもよい。化合物（1A）～（1K）は化合物（1）に相当する。

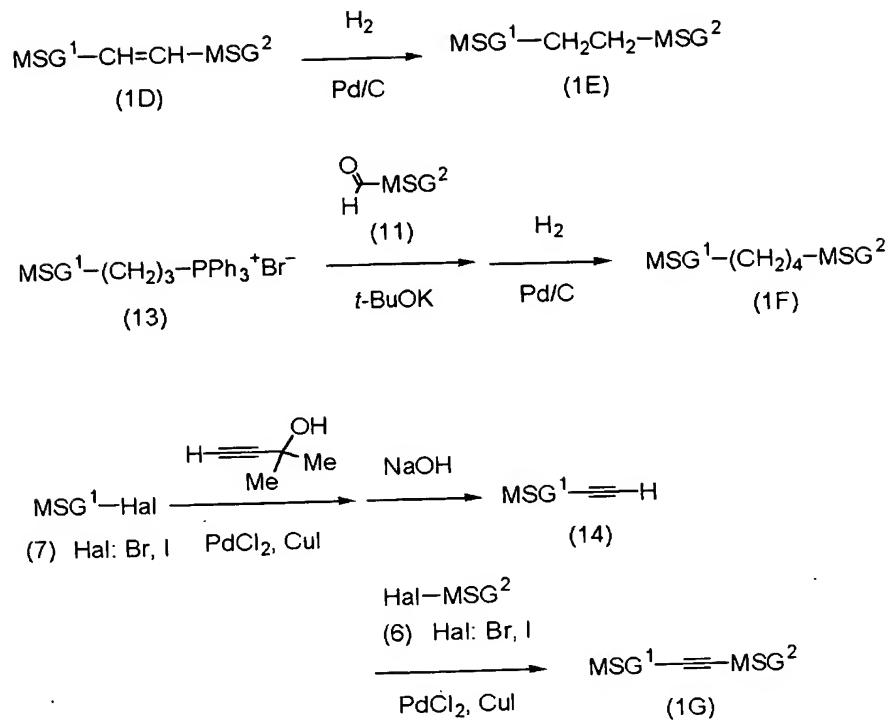
【0056】



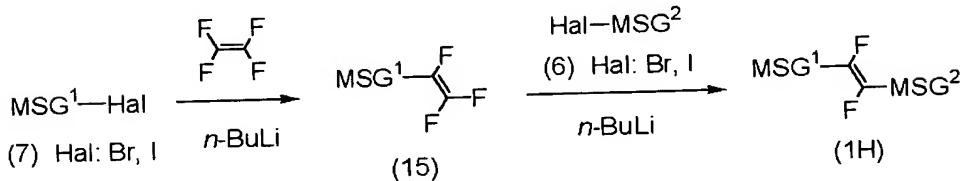
【0057】



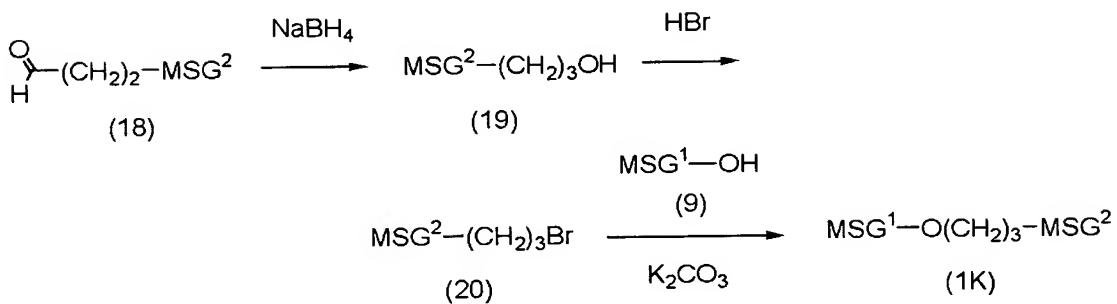
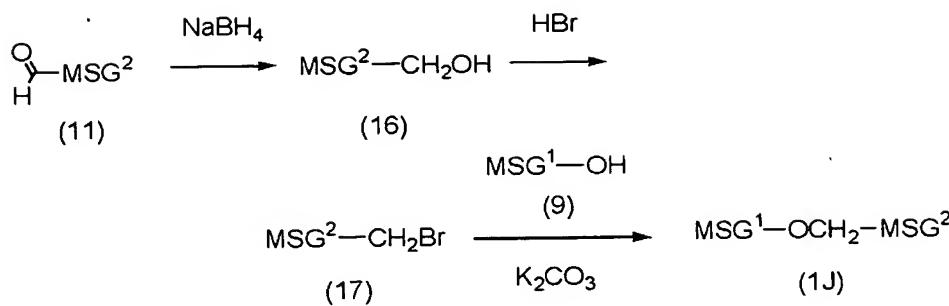
【0058】



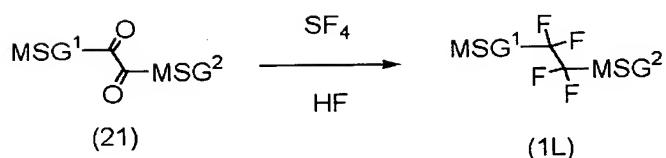
【0059】



【0060】



【0061】



【0062】

(I) 単結合の生成

ホウ酸誘導体（5）と公知の方法で合成されるハライド（6）とを、炭酸塩水溶液とテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムのような触媒の存在下で反応させて化合物（1A）を合成する。この化合物（1A）は、公知の方法で合成される化合物（7）にn-ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させ、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムのような触媒の存在下で化合物（6）を反応させることによっても合成される。ホウ酸誘導体（5）は化合

物(7)をグリニヤール試薬またはリチウム試薬に誘導し、トリアルキルホウ酸エステルを作成することで製造できる。

【0063】

(II) $-COO-$ と $-OCO-$ の生成

化合物(7)にn-ブチルリチウムを、続いて二酸化炭素を反応させてカルボン酸(8)を得る。カルボン酸(8)と、公知の方法で合成されるフェノール(10)とをDDC(1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド)とDMP(4-ジメチルアミノピリジン)の存在下で脱水させて $-COO-$ を有する化合物(1B)を合成する。この方法によって $-OCO-$ を有する化合物も合成できる。

【0064】

(III) $-CF_2O-$ と $-OCF_2-$ の生成

化合物(1B)をローソン試薬のような硫黄化剤で処理して化合物(10)を得る。化合物(10)をフッ化水素ピリジン錯体とNBS(N-ブロモスクシンイミド)でフッ素化し、 $-CF_2O-$ を有する化合物(1C)を合成する。M.Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827.を参照。化合物(1C)は化合物(10)を(ジエチルアミノ)サルファトリフルオリドでフッ素化しても合成される。William H. Bunnelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768.を参照。この方法によって $-OCF_2-$ を有する化合物も合成できる。

【0065】

(IV) $-CH=CH-$ の生成

化合物(6)をn-ブチルリチウムで処理したのち、N,N-ジメチルホルムアミドなどのホルムアミドと反応させてアルデヒド(11)を得る。公知の方法で合成されるホスホニウム塩(12)をカリウムt-ブトキシドのような塩基で処理して発生させたリンイリドを、アルデヒド(11)に反応させて化合物(1D)を合成する。反応条件によってはシス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりシス体をトランス体に異性化する。

【0066】

(V) $-(CH_2)_2-$ の生成

化合物(1D)をパラジウム炭素のような触媒の存在下で水素化することによ

り、化合物（1 E）を合成する。

【0067】

(VI) - (CH₂)₄-の生成

ホスホニウム塩（12）の代わりにホスホニウム塩（13）を用い、項（IV）の方法に従って - (CH₂)₂-CH=CH-を有する化合物を得る。これを接觸水素化して化合物（1 F）を合成する。

【0068】

(VII) - C≡C-の生成

ジクロロパラジウムとハロゲン化銅との触媒存在下で、化合物（7）に2-メチル-3-ブチン-2-オールを反応させたのち、塩基性条件下で脱保護して化合物（14）を得る。ジクロロパラジウムとハロゲン化銅との触媒存在下、化合物（14）を化合物（6）と反応させて、化合物（1 G）を合成する。

【0069】

(VIII) - CF=CF-の生成

化合物（7）をn-ブチルリチウムで処理したあと、テトラフルオロエチレンを反応させて化合物（15）を得る。化合物（15）をn-ブチルリチウムで処理したあと、化合物（6）と反応させて化合物（1 H）を合成する。

【0070】

(IX) - CH₂O-または-OCH₂-の生成

化合物（11）を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤で還元して化合物（16）を得る。これを臭化水素酸などでハロゲン化して化合物（17）を得る。炭酸カリウムなどの存在下で、化合物（17）を化合物（9）と反応させて化合物（1 J）を合成する。

【0071】

(X) - (CH₂)₃O-または-O(CH₂)₃-の生成

化合物（11）の代わりに化合物（18）を用いて、項（IX）の方法に従って化合物（1 K）を合成する。

【0072】

(XI) - (CF₂)₂-の生成

J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414. に記載された方法に従い、ジケトン（ C_2H_2 ）をフッ化水素触媒の存在下、四フッ化硫黄でフッ素化して—(CF₂)₂—を有する化合物（1L）を得る。

【0073】

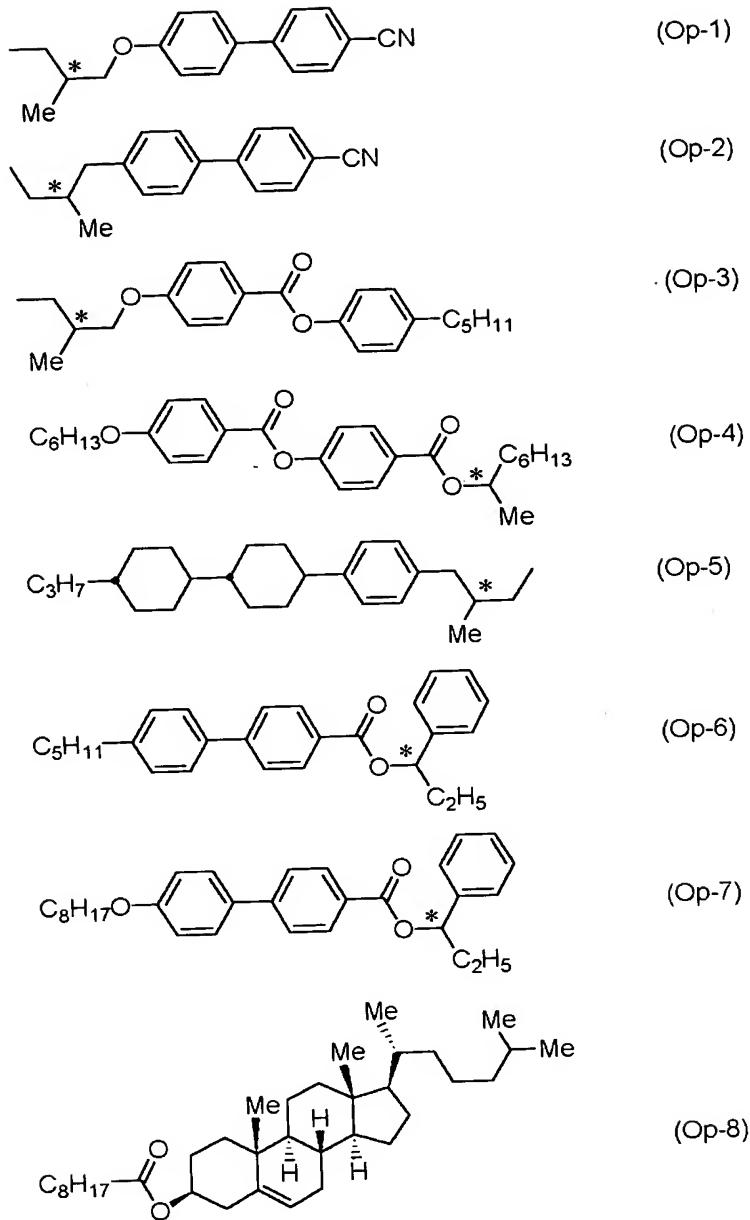
次に液晶組成物について説明する。

この組成物は化合物（1）の少なくとも1つを含有する。この組成物は化合物（1）の少なくとも2つを成分としてもよい。この組成物は化合物（1）とその他の成分を含有してもよい。化合物（1）の1つのみを液晶組成物として取り扱う。その他の成分の例は、富士通九州エンジニアリング社が販売する液晶化合物データベース、LiqCrystなどに記載された液晶性化合物、特開平8-3111号データベース、LiqCrystなどに記載された重合性化合物である。その他の成分の含有量は、組成物が公報などに記載された重合性化合物である。この組成物には、重合反応を行うに際し、必要に応じて溶剤や触媒を加えることができる。

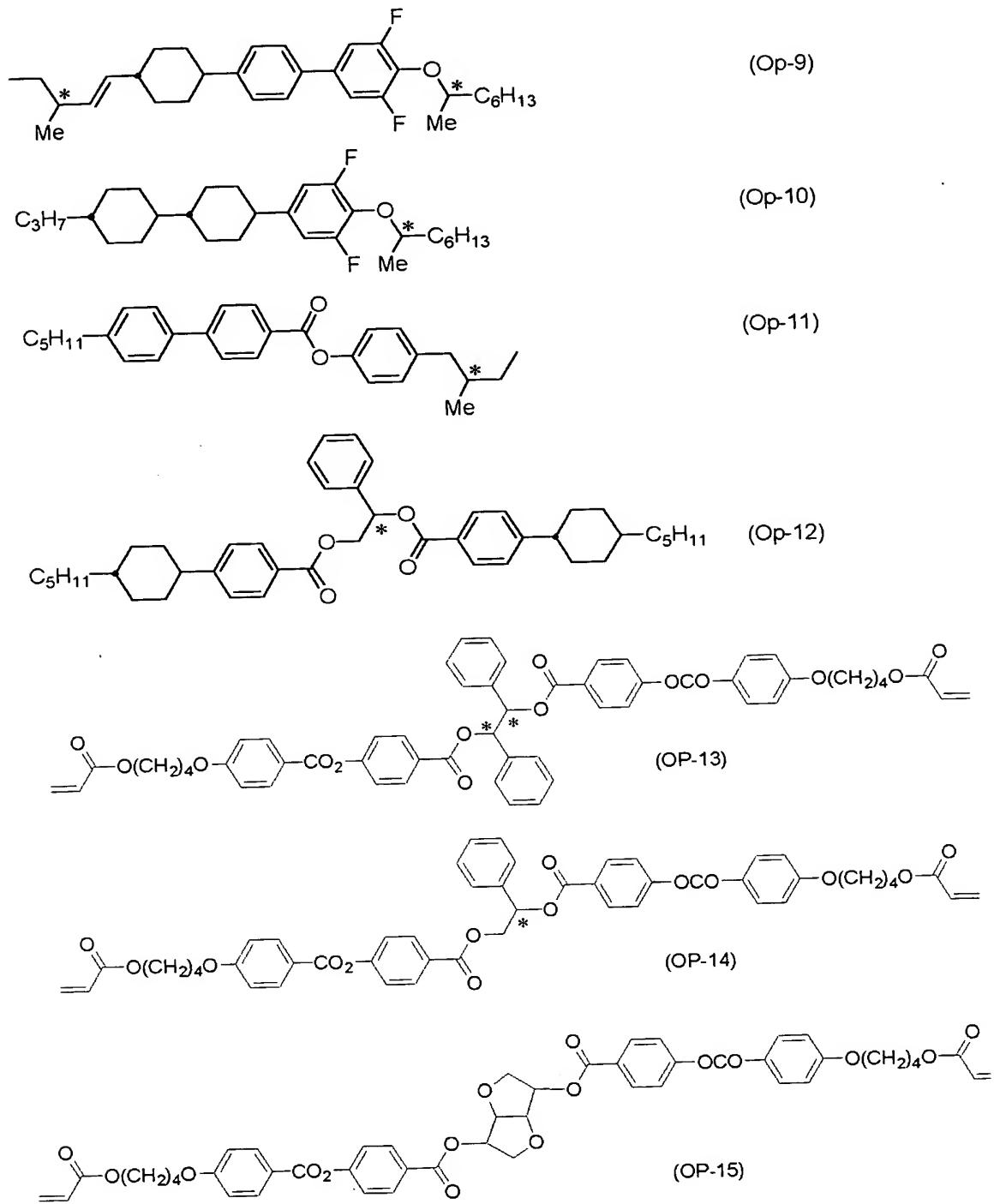
【0074】

液晶組成物はその他の成分として、光学活性化合物や二色性色素などの添加物を含有してもよい。光学活性化合物を添加した組成物は螺旋構造を示すので、これを重合することで螺旋構造を有する位相差板を製造できる。螺旋のピッチが光の波長の1/2程度～同程度であれば、その波長を有する光をブラックの法則に従い選択的に反射することができる。これは、例えば、円偏光分離機能素子として使用できる。光学活性化合物は螺旋構造を誘起できれば重合性であっても非重合性であっても構わない。螺旋の向きは光学活性化合物の立体配置に依存する。光学活性化合物の立体配置を適時選択することで所望の螺旋方向を誘起できる。非重合性の光学活性化合物の好適な例は、化合物(OP-1)～(OP-12)である。重合性の光学活性化合物の好適な例は化合物(OP-13)～(OP-20)である。

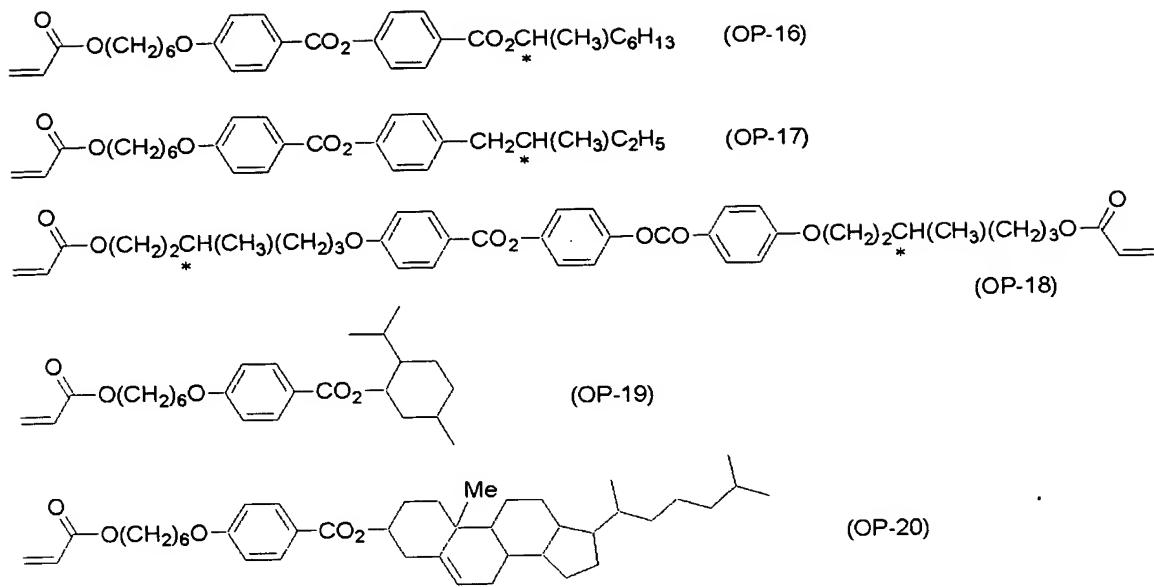
【0075】



【0076】



【0077】



【0078】

次に、重合体について説明する。

化合物（1）は重合可能な α , β -不飽和カルボニルを有する。化合物（1）を重合することで重合体（2）を製造できる。重合体（2）は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合、リビング重合などの反応によって得られる。化合物（1）の1つのみを重合させると、単独重合体が得られる。この重合体は1つの構成単位からなる。少なくとも2つの化合物（1）を含有する組成物を重合させると、共重合体が得られる。この共重合体は少なくとも2つの構成単位を有する。共重合体における構成単位の配列は、ランダム、ブロック、交互などのいずれであってもよい。

【0079】

α , β -不飽和カルボニルの重合性はR²およびR³に支配される。R²およびR³が水素であるとき、化合物（1）は最も高い重合性を有し、最適な波長の光によって重合できる。

【0080】

化合物（1）の少なくとも1つと化合物（1）ではない重合性化合物の少なくとも1つとを含有する組成物を共重合してもよい。化合物（1）以外の重合性化

合物は重合性があればいずれでもよい。重合性化合物は、皮膜形成性、機械的強度などを低下させなければ液晶性であっても、液晶性でなくてもよい。好ましい重合性化合物の例は、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、およびビニルエーテル化合物である。

【0081】

好ましい非液晶性の重合性化合物は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2,2-ジメチルブタン酸ビニル、2,2-ジメチルペンタン酸ビニル、2-メチル-2-ブタン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2-エチル-2-メチルブタン酸ビニル、N-ビニルアセトアミド、p-t-ブチル安息香酸ビニル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸ビニル、安息香酸ビニル、スチレン、o-、m-またはp-クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、t-アミルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールメチルビニルエーテル、テトラフルオロエチレン、およびヘキサフルオロプロパンである。

。

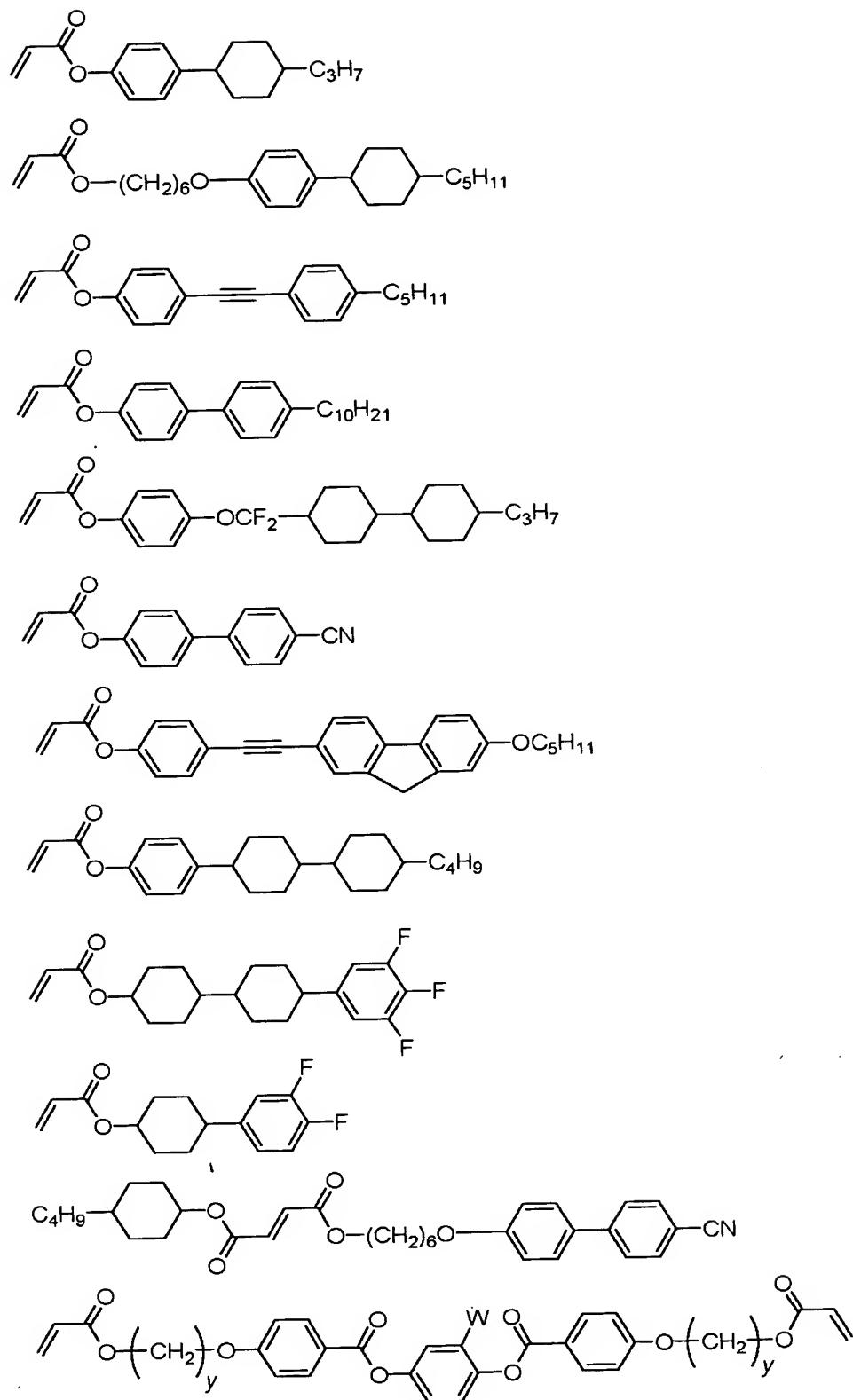
【0082】

重合体の被膜形成能をより高めるために、多官能アクリレートを組成物に添加することもできる。好ましい多官能アクリレートは、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールEO付加トリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルフォースフェート、ビスフェノールA EO付加ジアクリレート、ビスフェノールAグリシジルジアクリレート(大阪有機化学株式会社製、商品名：ビスコート700)、およびポリエチレングリコールジアクリレートである。

【0083】

液晶相の温度範囲を制御する目的で液晶性の重合性化合物を用いてもよい。液晶性を有する好ましい重合性化合物を示す。

【0084】



上式において、Wは水素、フッ素、塩素、または $-CH_3$ であり、yは1～20の整数である。

【0085】

重合体(2)を製造するには、用途によって重合法を選択することが好ましい。例えば、位相差フィルムや偏光素子などの光学異方性膜を製造するには、液晶状態を保持したまま重合させてるので、紫外線、電子線などのエネルギーを照射する方法が好ましい。重合体(2)が液晶性を示す場合には、重合体(2)を薄膜に成形しても同様な用途に活用できる。

【0086】

熱重合法や光重合法によって得られた重合体(2)は、各種の保護膜、液晶配向膜、視野角補償膜などに利用できる。偏光させた紫外線は重合性化合物の分子配向を偏光の方向に揃えて重合させてるので、ラビングを必要としない配向膜などへの応用も可能である。配向薄膜はスピンドルコート法、ラングミュラー・ブロージェット法、印刷法などを用いて形成できる。得られる薄膜の膜厚は、液晶の配向制御の点で1～100nmが好ましい。

【0087】

化合物(1)は光による重合性が極めて高く、そのままの状態で光重合により重合体(2)を製造できる。反応時間を短縮するために開始剤を使用してもよい。光によるラジカル重合の好ましい開始剤は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン(商品名：ダロキュア-1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名：イルガキュア-184)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン(商品名：イルガキュア-651)、イルガキュア-500、イルガキュア-2959、イルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-1300、イルガキュア-819、イルガキュア-1700、イルガキュア-1800、イルガキュア-1850、ダロキュア-4265、イルガキュア-784、p-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(p-ブロキシスチリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-

1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、および2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチルとの混合物である。

【0088】

熱によるラジカル重合の好ましい開始剤は、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルなどである。重合は一般的に0～150℃の反応温度で、1～100時間で行う。

【0089】

アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法、またはリビング重合法の好ましい触媒は、n-C₄H₉Li、t-C₄H₉Li-R₃Alなどのアルカリ金属アルキル、アルミニウム化合物、遷移金属化合物などである。

【0090】

重合反応には溶媒を用いてもよい。溶媒の好ましい例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、およびこれらの混合溶媒である。配向膜、反射防止膜、視野角補償膜などを光重合によって製造する場合には、組成物の溶液を基板上にスピンドルコート法で塗布し、溶媒を除去したのち光を照射して重合させてもよい。

【0091】

重合体(2)は、溶媒に溶解して成形することができる。好ましい溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、ビス(メトキシエチル)エーテル、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、トリフル

オロ酢酸、トリフルオロ酢酸エチル、およびヘキサフルオロ-2-プロパノールである。しかし、溶媒はこれらに制限されることはなく、アセトン、ベンゼン、トルエン、ヘプタン、塩化メチレンなど一般的な有機溶媒との混合物であってもよい。

【0092】

光学異方性体は、以下の方法によって得られる。重合体(2)を有機溶媒に溶解した溶液を、予め配向処理した透明基板に塗布する。これを重合体(2)のガラス転移点以上の温度に加熱する。次いで放冷することにより、均一に配向した重合体の薄膜を形成させて光学異方性体を製造する。透明基板は、ガラス板または高分子フィルムである。高分子フィルムの例は、トリアセチルセルロース、JSR(株)製の「アートン」(商品名)、日本ゼオン(株)製の「ゼオネックス」(商品名)および「ゼオノア」(商品名)、三井化学(株)製の「アペル」(商品名)などである。均一な膜厚を得る好ましい塗布方法は、スピンドルコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコード法、デップコート法、スプレーコート法、メニスカスコート法などである。

【0093】

光学異方性体の厚さは所望の位相差値により異なる。この位相差値は光学異方性体の複屈折率により異なる。好ましい位相差値は $0.05\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましい位相差値は $0.1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲である。そして、さらに好ましい位相差値は $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の範囲である。光学異方性体のヘーズ値は1.5%以下であり、より好ましくは1.0%以下である。ヘーズ値と相関する透過率は80%以上であり、より好ましくは85%以上である。可視光領域での透過率がこれらの割合を満たすことが好ましい。ヘーズ値の範囲1.5%以下は偏光性能に問題を生じさせないために好ましい条件である。透過率の範囲80%以上は、この光学異方性体を液晶表示素子に用いるとき、明るさを維持するためには好ましい条件である。

【0094】

重合体(2)は、光学異方性を有するので、単独で位相差フィルムに使用できる。この重合体を他の位相差フィルムと組み合わせることにより、偏光板、円偏

光板、楕円偏光板、反射防止膜、色補償板、視野角補償板などに利用できる。

【0095】

また、化合物（1）は、強誘電性液晶または反強誘電性液晶と混合して重合することで、高分子化によって安定化された強誘電性液晶表示素子または反強誘電性液晶表示素子を形成することができる。表示素子自体の具体的な構築方法は文献などで公知である（J. of Photopoly. Sci. Technol., 2000, 13(2), 295-300）。

【0096】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されない。化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル、質量スペクトルなどで確認した。相転移温度の単位は°Cであり、Cは結晶を、SmXまたはS_mはスマートチック相を、Nemはネマチック相を、Iは等方性液体相を、かっこ内はモノトロピックの液晶相を示す。相転移温度はDSCおよび偏光顕微鏡を用いて観察した。

【0097】

重量平均分子量と数平均分子量の測定には、（株）島津製作所製の島津LC-9A型ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）および昭和電工（株）製のカラムShodex GF-7M HQ（展開溶媒はDMFまたはTHF）を用いた。鉛筆硬度はJIS規格「JIS-K-5400 8.4 鉛筆引搔試験」の方法に従って求めた。

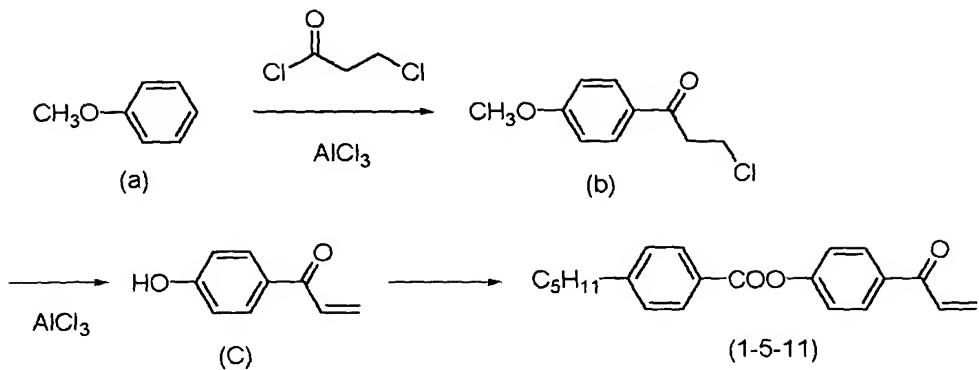
【0098】

実施例1

4-(4-ペンチルベンゾイルオキシ)フェニルビニルケトンの製造

下記の経路により4-(4-ペンチルベンゾイルオキシ)フェニルビニル

ケトン（1-5-11）を製造した。



【0099】

第1段 2-クロロエチル 4-メトキシフェニル ケトン（b）の製造

アニソール（a）（230.8 g）、塩化アルミニウム（298.8 g）および塩化メチレン（500 mL）の混合物を氷浴で冷却した。ここへ3-クロロプロピオニルクロリド（271 g）および塩化メチレン（200 mL）の混合物を内温10°C以下に保ちながら滴下した。冷浴を除きマントルヒーターで加熱し30分間還流した後、反応液を水と塩酸の混合物に注ぎ込んだ。分液ロートに移し分離した有機相を水洗した。減圧下で溶媒を留去し残留物をソルミックスで再結晶し、結晶をろ別乾燥して76.2 gの2-クロロエチル 4-メトキシフェニル ケトン（b）を無色結晶として得た。

融点：59-64°C。

【0100】

第2段 4-ヒドロキシフェニル ビニル ケトン（c）の製造

2-クロロエチル 4-メトキシフェニル ケトン（b）（69.4 g）を塩化メチレン（200 mL）に溶解し、塩化アルミニウム（130.8 g）を少しづつ投入した。この混合物をマントルヒーターで加熱し2時間還流した。反応終了後、冷却した反応液を氷の中に注ぎ、有機相を酢酸エチル（200 mL）で抽出し分液ロートに移した。有機相を水洗した後、2M-NaOH水溶液で目的物を抽出した。このアルカリ水溶液を6M-塩酸で酸性としたのち、再度酢酸エチルで抽出した。減圧下で溶媒を留去し残留物をトルエンから再結晶し37.9 gの4-ヒドロキシフェニル ビニル ケトン（c）を無色結晶として得た。

融点：99-102.6°C。

[0101]

第3段 4-(4-ペンチルベンゾイルオキシ)フェニルビニルケトン(1-5-11)の製造

4-ヒドロキシフェニル ビニル ケトン (c) (1.0 g)、4-ペンチル安息香酸 (1.2 g)、DCC (1.9 g)、DMAP (0.1 g)、および塩化メチレン (30 mL) の混合物を室温で 12 時間攪拌した。析出した白色固体をろ別し、ろ液から溶媒を留去した。残留物を酢酸エチルに溶解し、2 M-NaOH 水溶液、次いで水で洗浄した。残留物をカラムクロマトグラフィー（溶出液：トルエン）、次いで再結晶（エタノール）で精製し、0.4 g の 4-(4-ペンチルベンゾイルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-5-11) を無色結晶として得た。NMR および MS スペクトルはよくその構造を支持した。

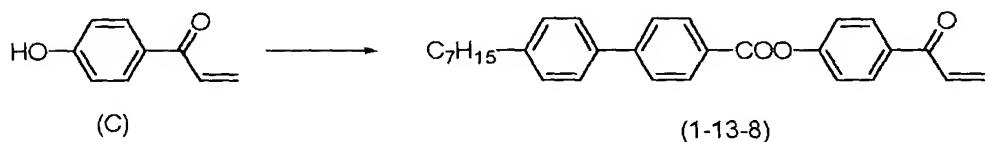
相転移点: C 59.8 Nem 74.3 I。

[0 1 0 2]

实施例 2

4-(4'-ヘプチル-1, 1'-ビフェニル-4-カルボニルオキシ) フェニルビニルケトン(1-13-8)の製造。

下記の経路で 4-(4'-ヘプチル-1, 1'-ビフェニル-4-カルボニルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-13-8) を製造した。



[0 1 0 3]

4-ヒドロキシフェニル ビニル ケトン (c) (1 g)、4' -ヘプチル-1, 1' -ビフェニル-4-カルボン酸 (1. 8 g)、DCC (1. 9 g)、DMAP (0. 1 g)、および塩化メチレン (30 mL) の混合物を室温で 12 時間攪拌した。析出した白色固体をろ別し、ろ液から溶媒を留去した。残留物を酢酸エチルに溶解し、2 M-NaOH 水溶液、次いで水で洗浄した。溶媒を留去し残留物をカラムクロマトグラフィー (溶出液: トルエン)、次いで再結晶 (エタノール) で精製し、0. 5 g の 4-(4' -ヘプチル-1, 1' -ビフェニル-

4-カルボニルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-13-8) を無色結晶

として得た。NMR およびMSスペクトルはよくその構造を支持した。

相転移点: C 118.8 N e m。

化合物 (1-13-8) は120°C以上で重合する。故に透明点の測定は不可能であった。

【0104】

実施例3

4-(4-プロピルベンゾイルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-5-10) の製造

4-ペンチル安息香酸の代わりに4-プロピル安息香酸を用い、実施例1の方法に従い4-(4-プロピルベンゾイルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-5-10) を得た。

相転移点: C 71.0 (N e m 69) I。

【0105】

実施例4

4-[4-(2-メチルブチル) ベンゾイルオキシ] フェニル ビニル ケトン (1-5-12) の製造

4-ペンチル安息香酸の代わりに4-(2-メチルブチル) 安息香酸を用い、実施例1の方法に従い4-[4-(2-メチルブチル) ベンゾイルオキシ] フェニル ビニル ケトン (1-5-12) を得た。

相転移点: C 52.7 (N e m 29) I。

【0106】

実施例5

4-(4-シアノベンゾイルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-5-13) の製造

4-ペンチル安息香酸の代わりに4-シアノ安息香酸を用い、実施例1の方法に従い4-(4-シアノベンゾイルオキシ) フェニル ビニル ケトン (1-5-13) を得た。

融点 122°C。

【0107】

実施例6

4-(4-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ)フェニルビニルケトン(1-5-14)の製造

4-ペンチル安息香酸の代わりに4-ヘキシルオキシ安息香酸を用い、実施例1の方法に従い4-(4-ヘキシルオキシベンゾイルオキシ)フェニルビニルケトン(1-5-14)を得た。

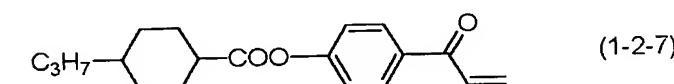
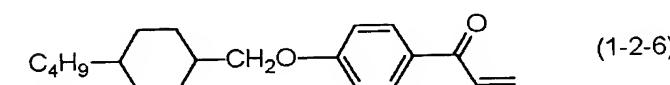
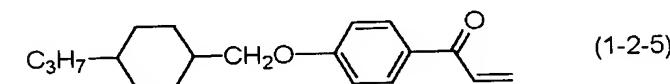
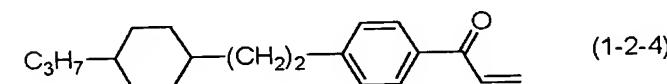
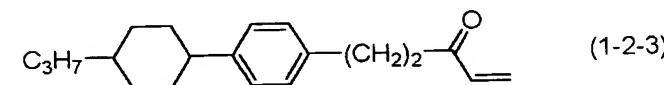
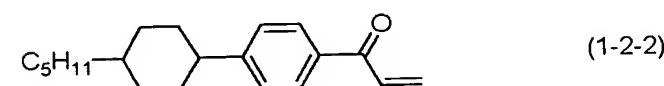
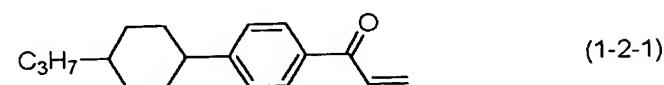
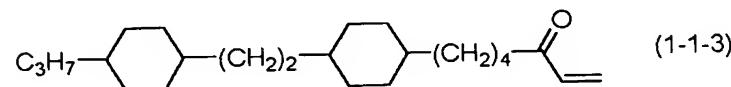
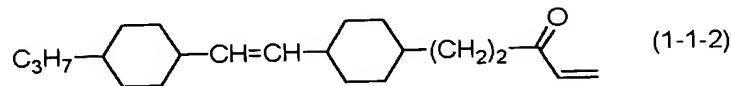
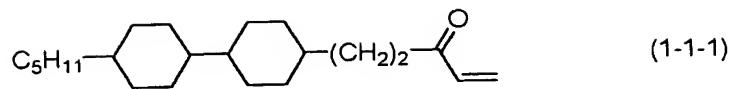
相点移転: C 80 SmX 94 Nem 107 I。

【0108】

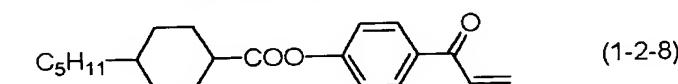
実施例7

実施例1～6の方法に準じて、化合物(1-1-1)～(1-59-3)を製造する。

【0109】

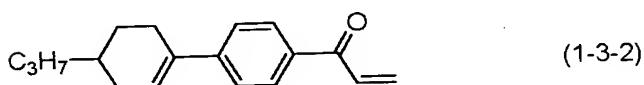
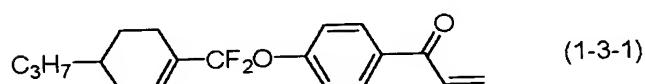
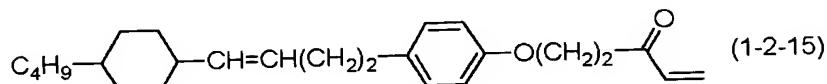
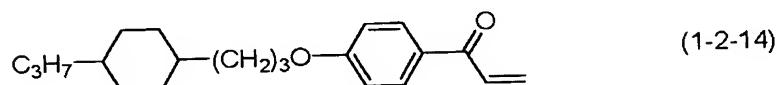
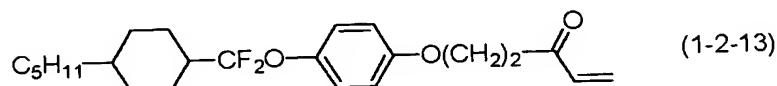
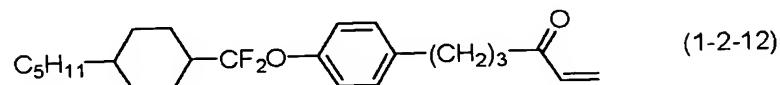
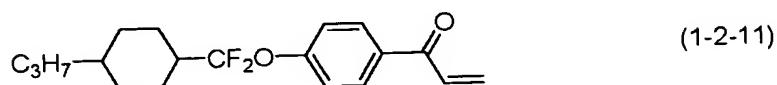
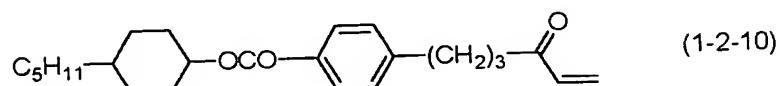
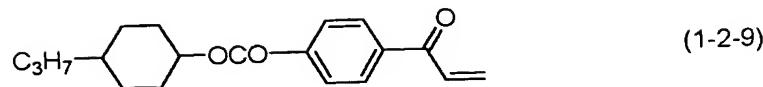


C 59 Nem 93 I

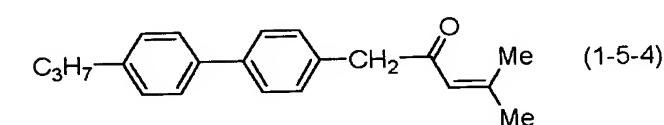
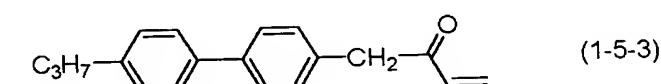
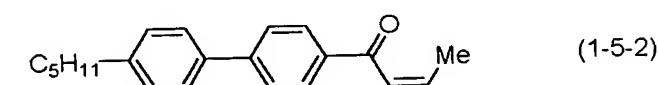
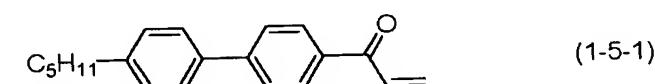
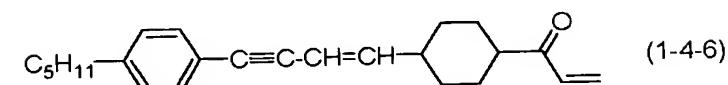
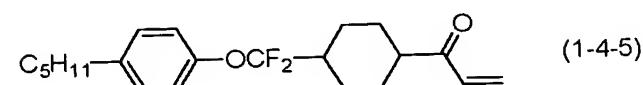
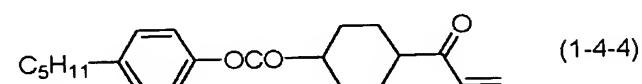
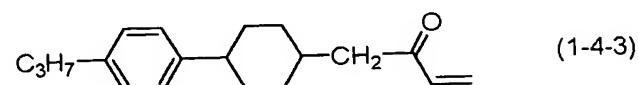
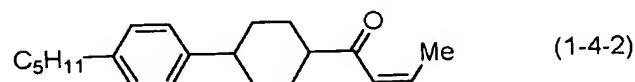
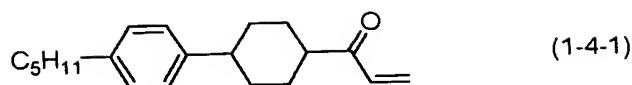


C 39 Nem 101 I

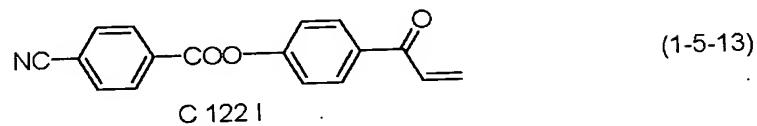
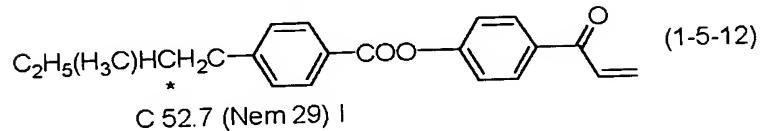
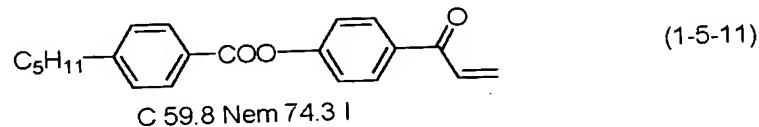
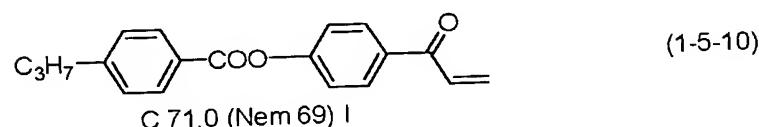
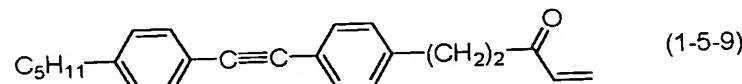
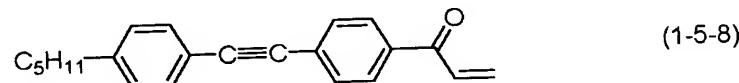
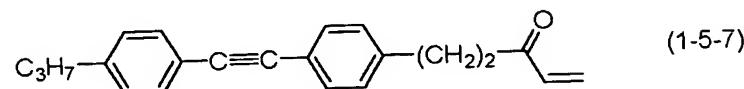
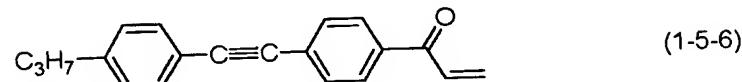
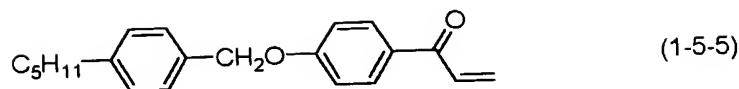
【0110】



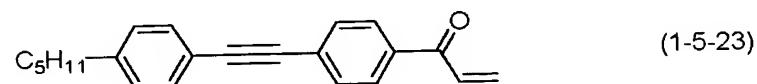
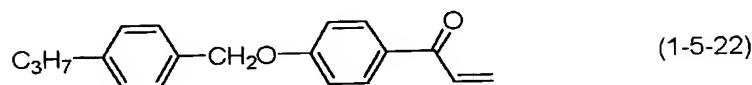
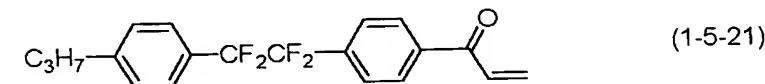
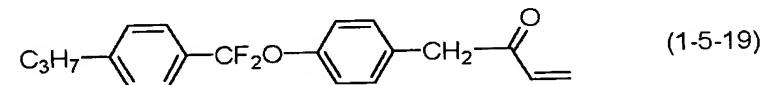
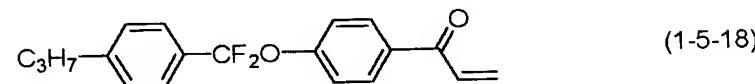
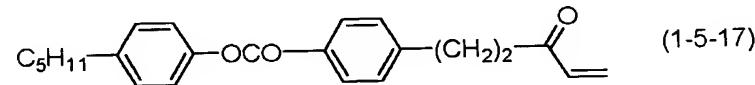
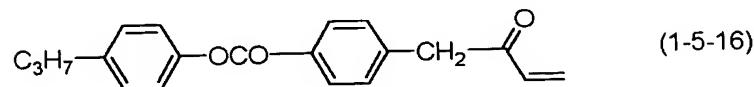
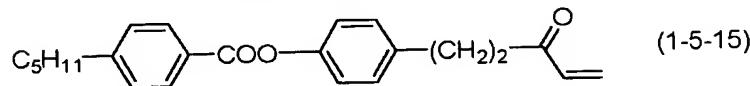
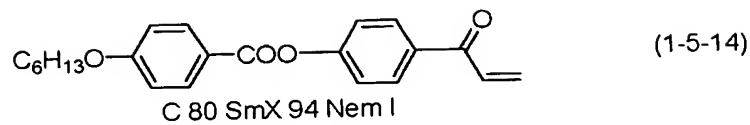
【0111】



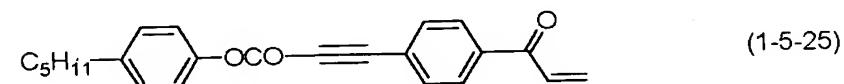
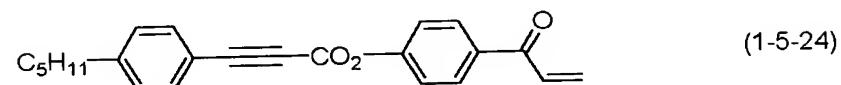
【0112】



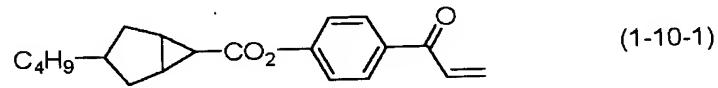
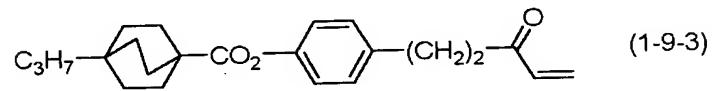
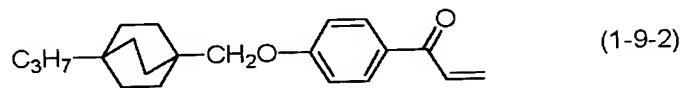
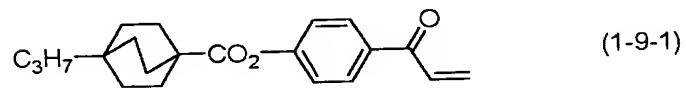
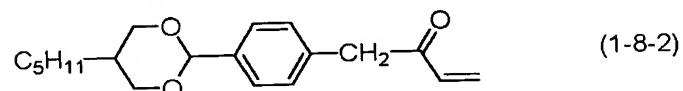
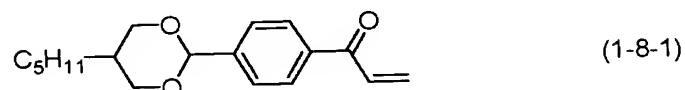
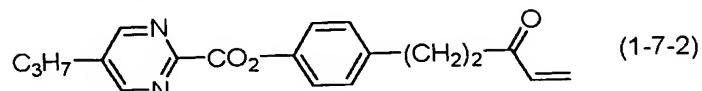
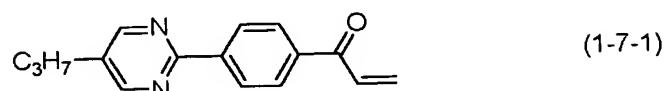
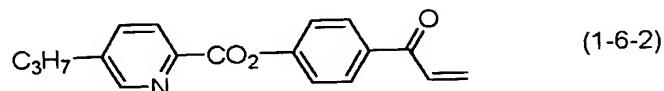
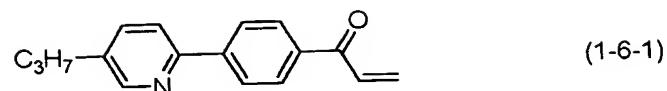
【0113】



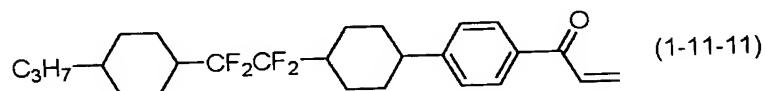
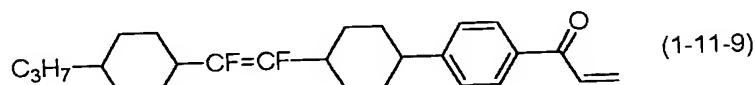
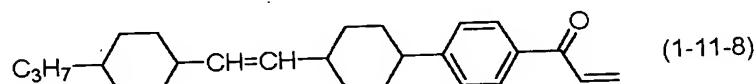
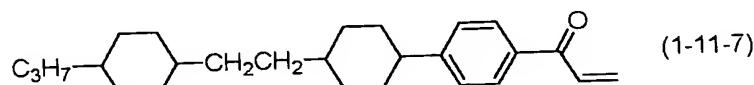
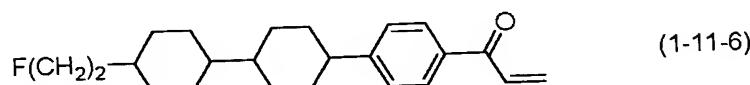
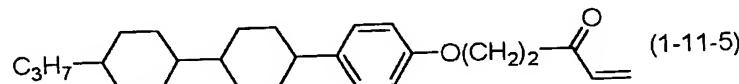
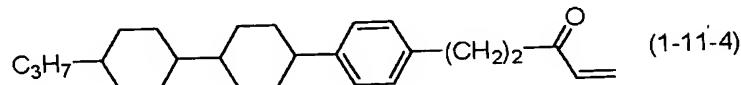
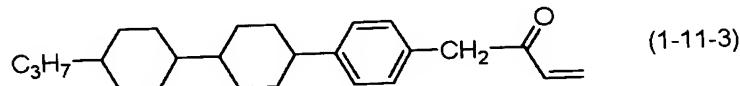
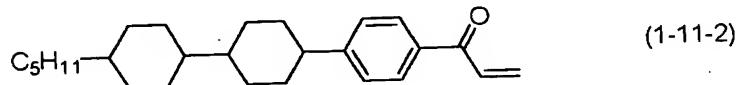
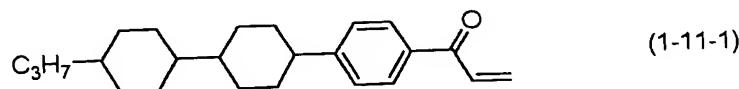
【0114】



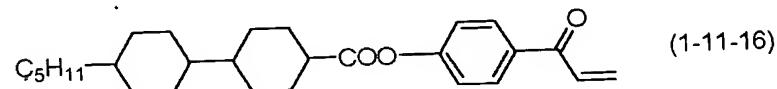
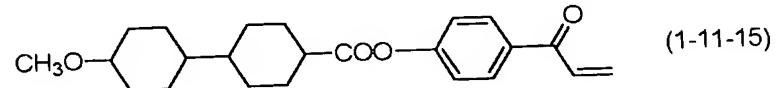
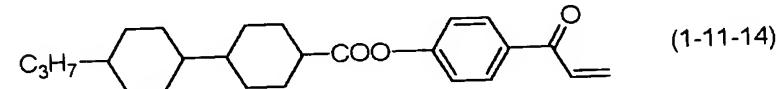
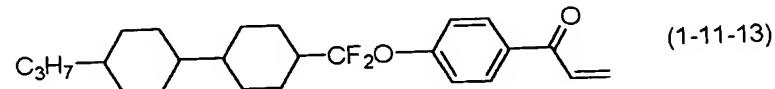
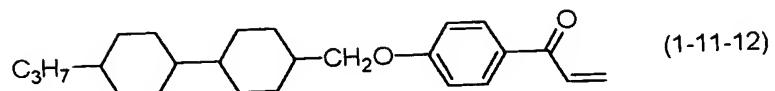
【0115】



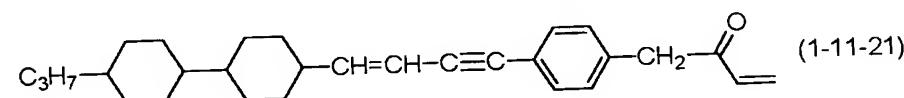
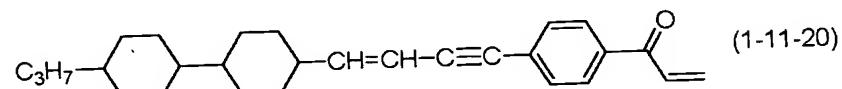
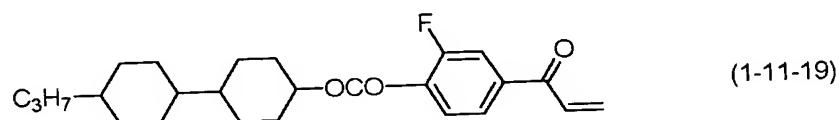
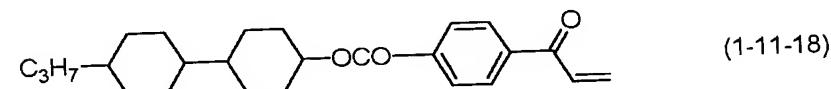
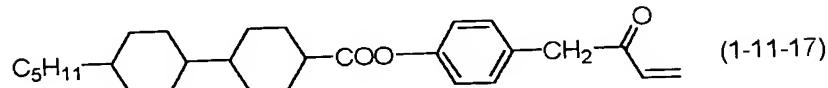
【0116】



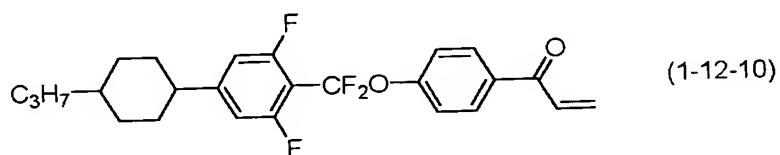
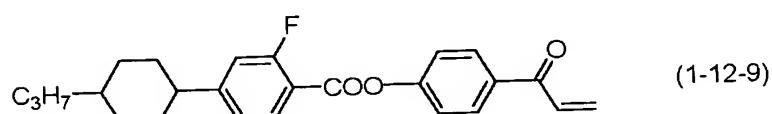
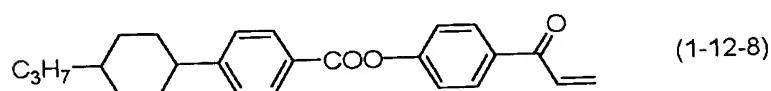
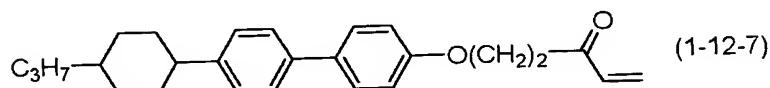
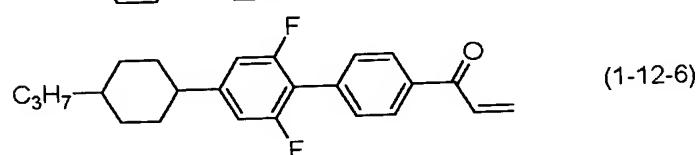
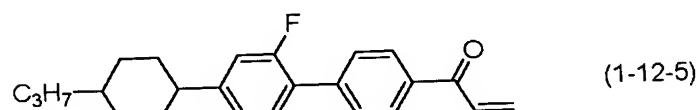
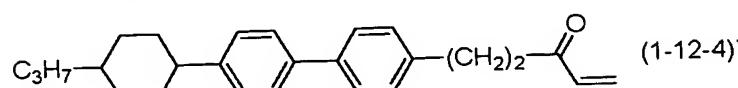
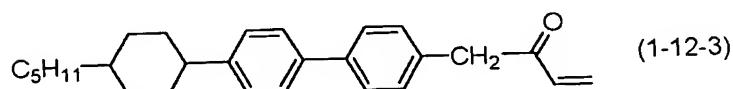
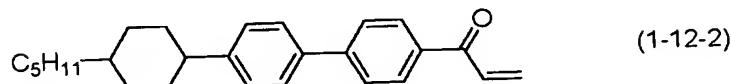
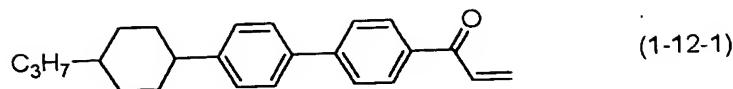
【0117】



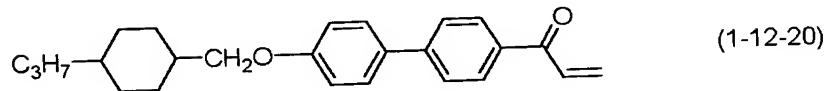
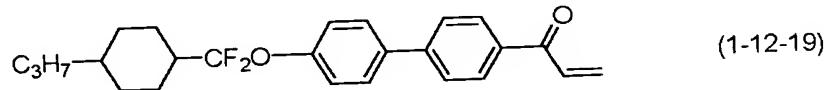
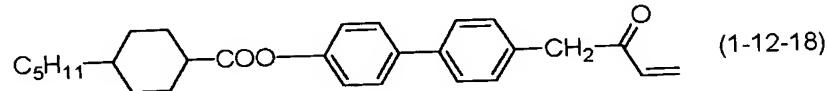
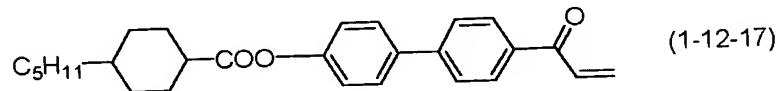
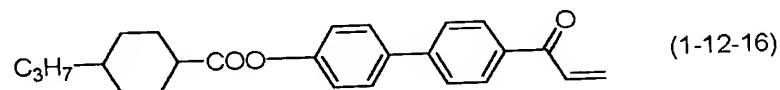
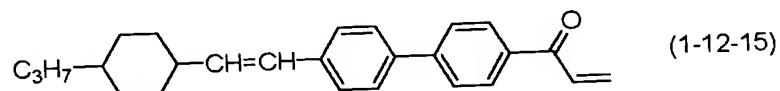
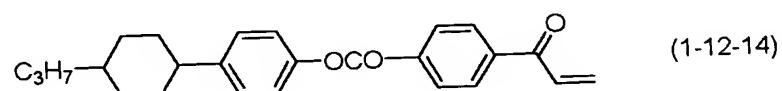
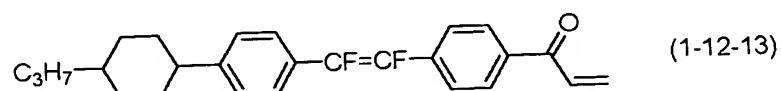
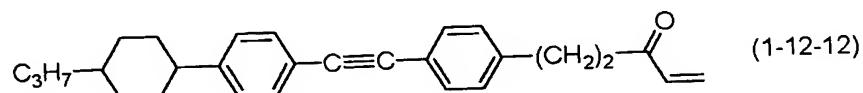
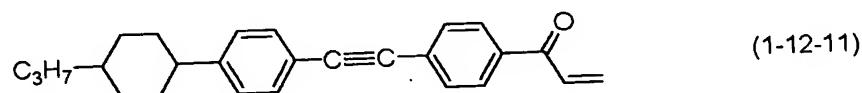
C 75 Sm 100 Nem



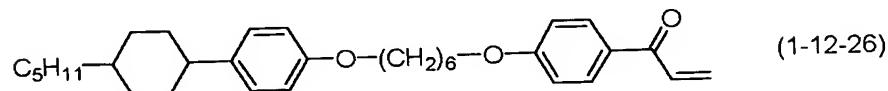
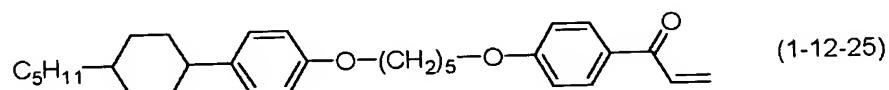
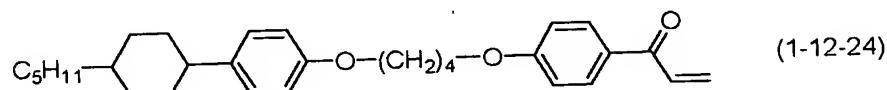
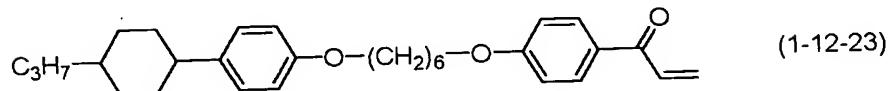
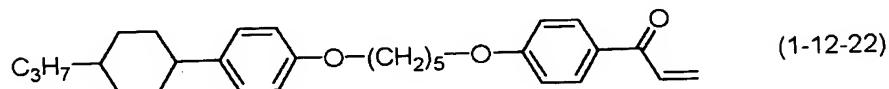
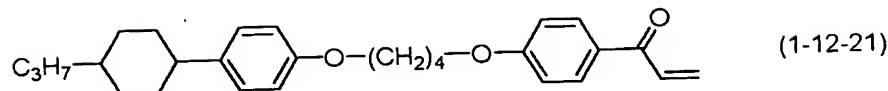
【0118】



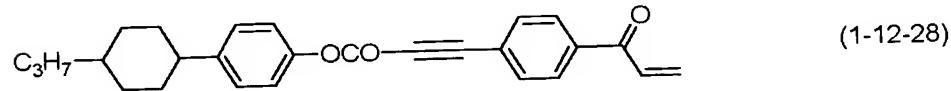
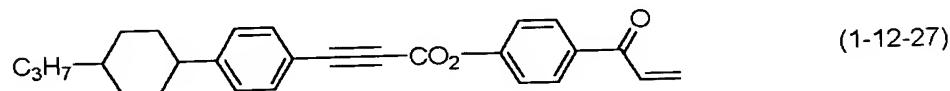
【0119】



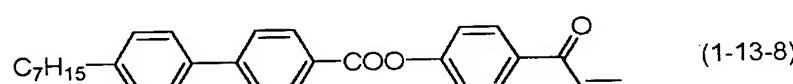
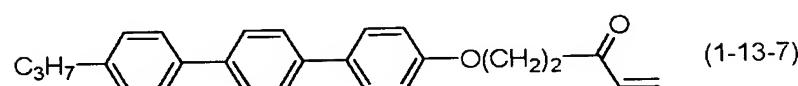
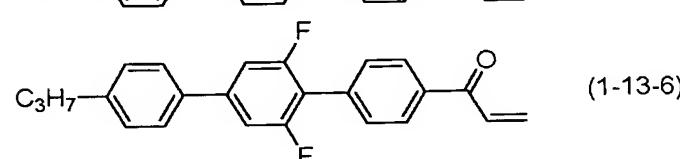
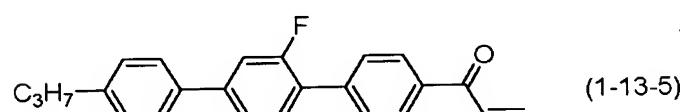
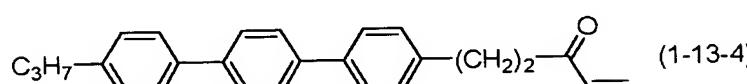
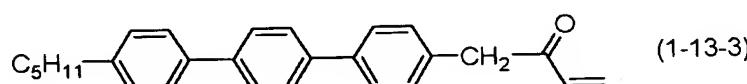
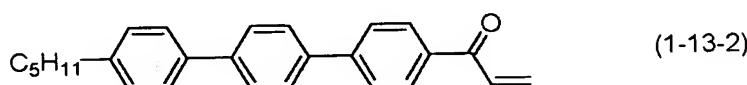
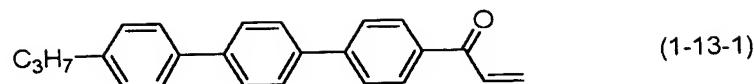
【0120】



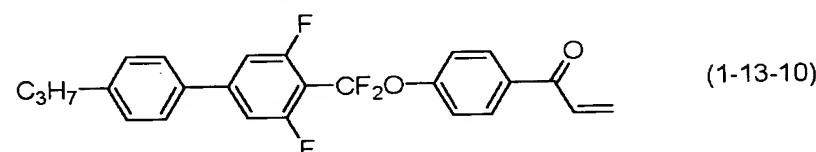
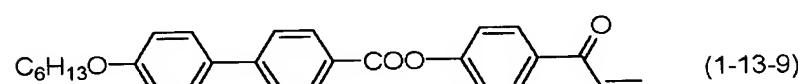
【0121】



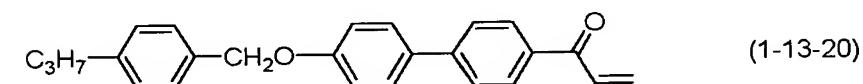
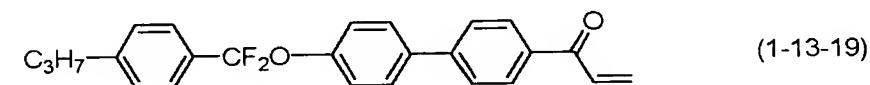
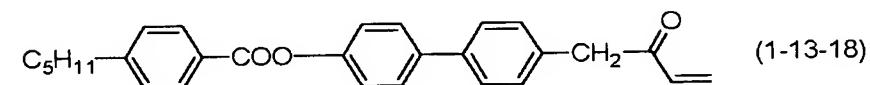
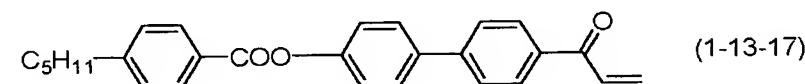
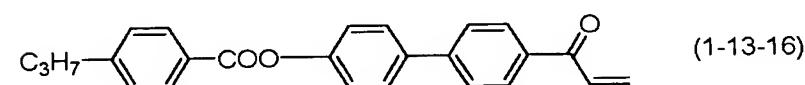
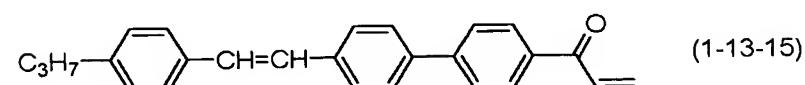
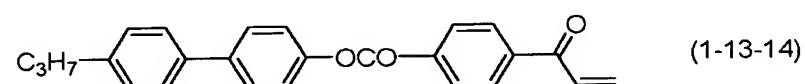
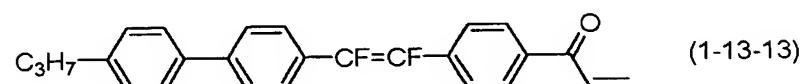
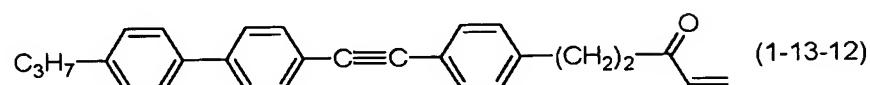
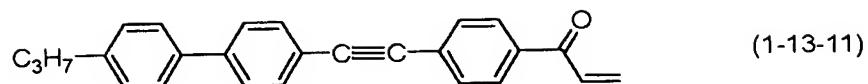
【0122】



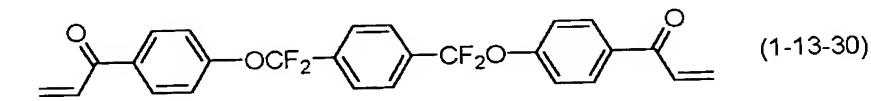
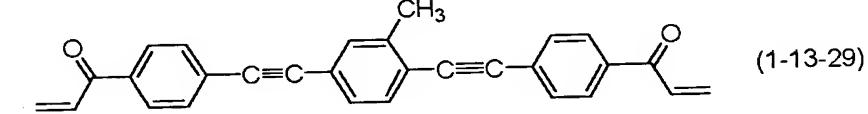
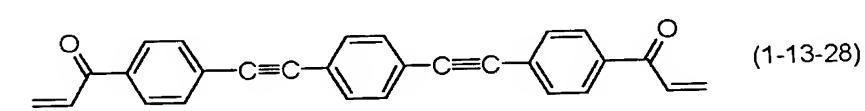
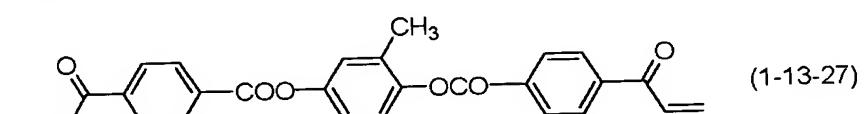
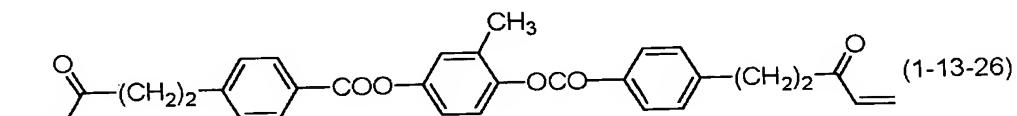
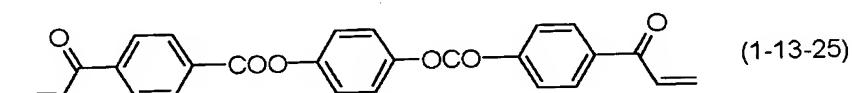
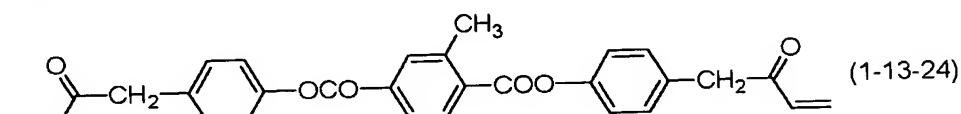
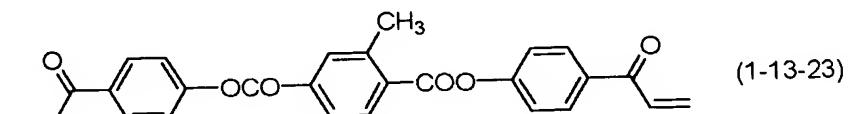
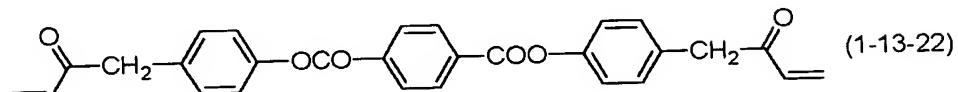
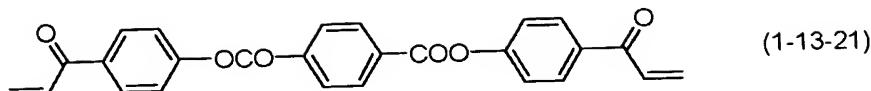
C 118.8 Nem



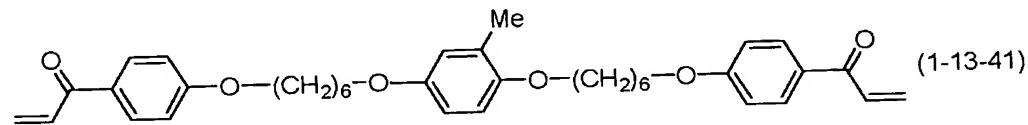
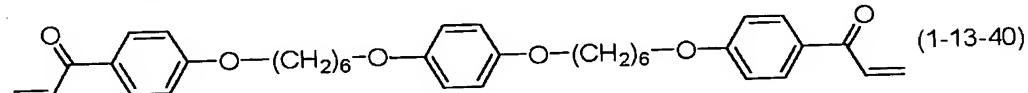
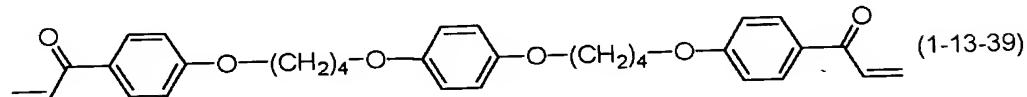
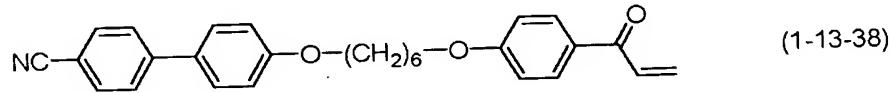
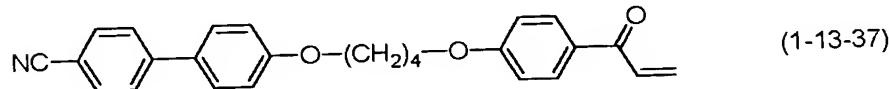
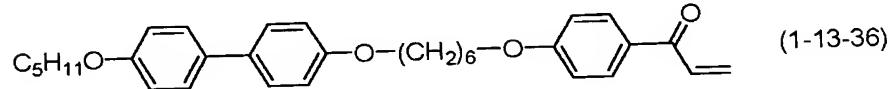
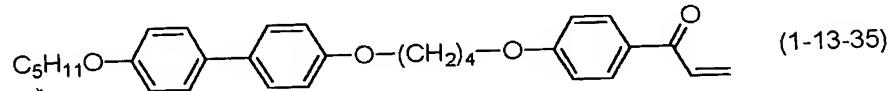
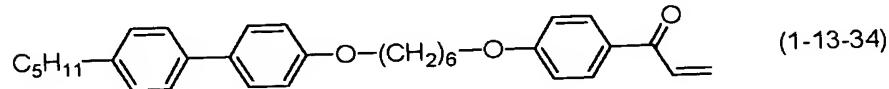
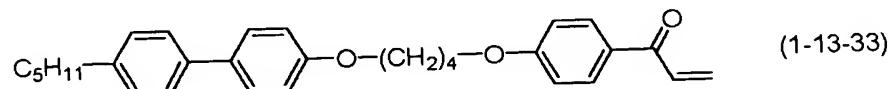
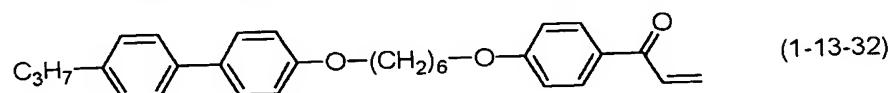
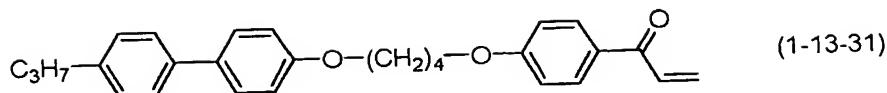
【0123】



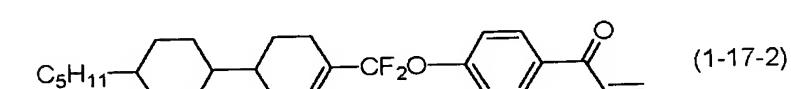
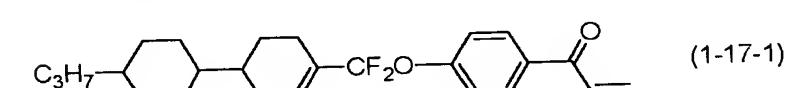
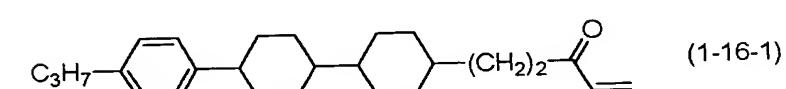
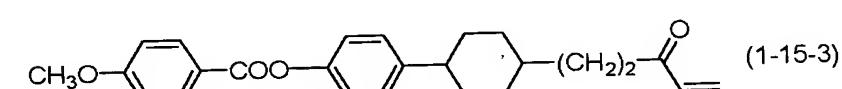
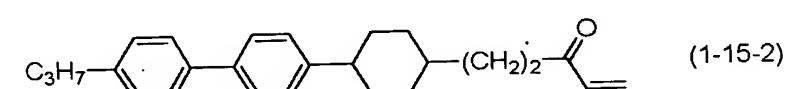
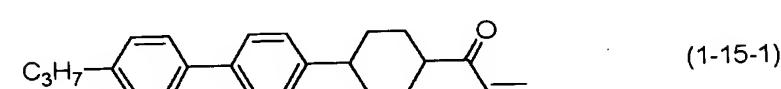
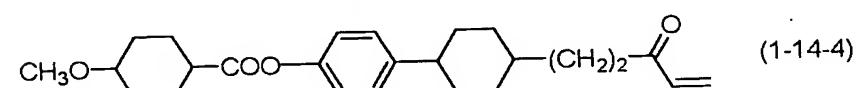
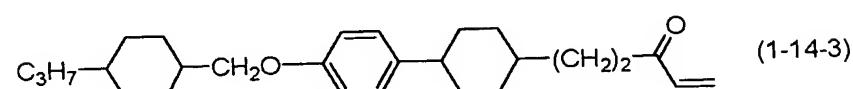
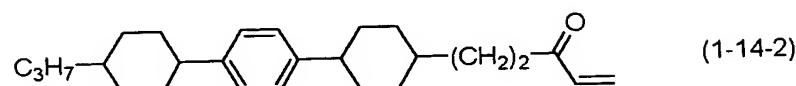
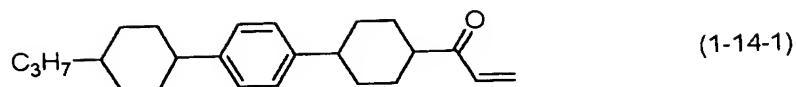
【0124】



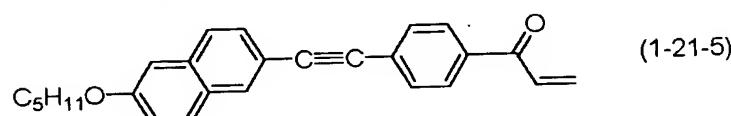
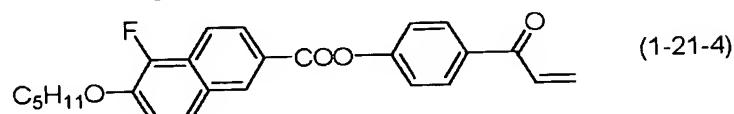
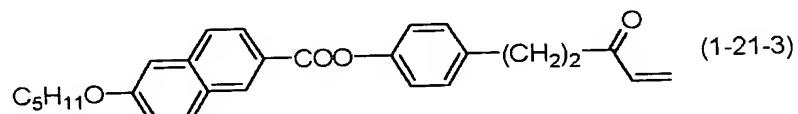
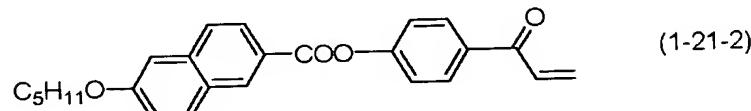
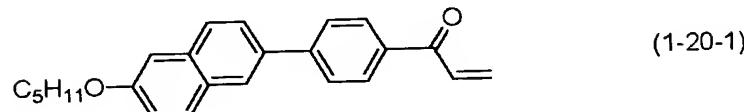
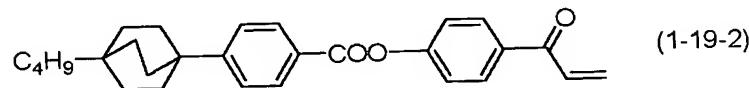
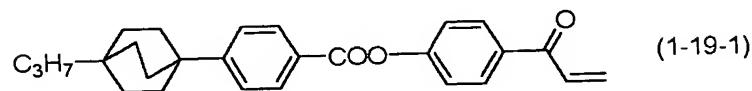
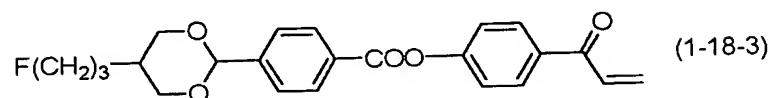
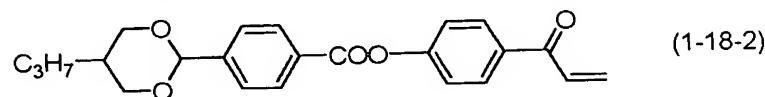
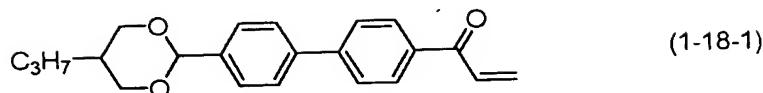
【0125】



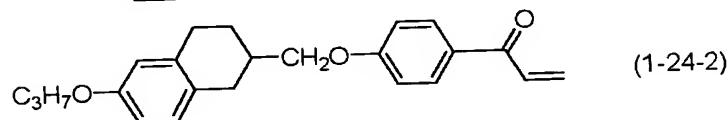
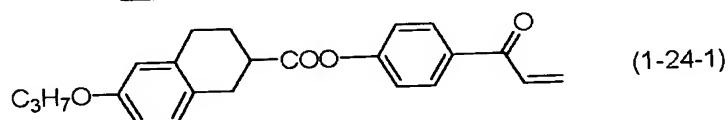
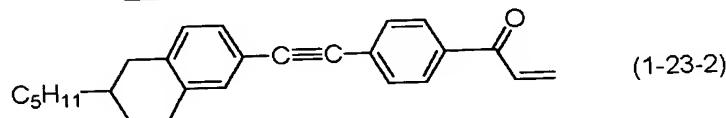
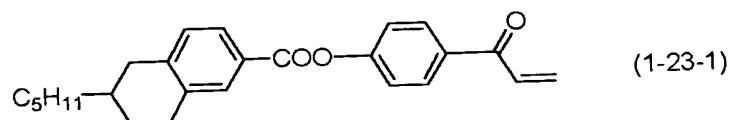
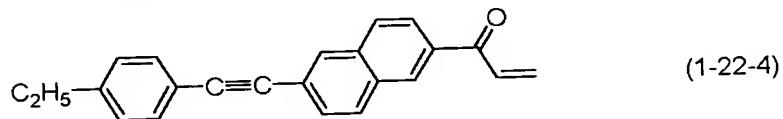
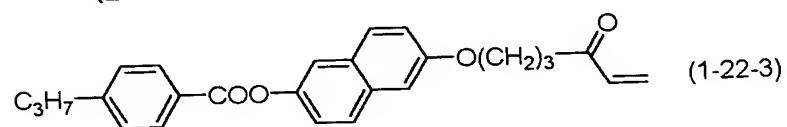
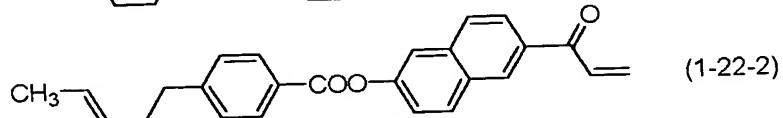
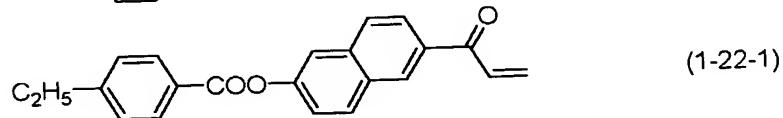
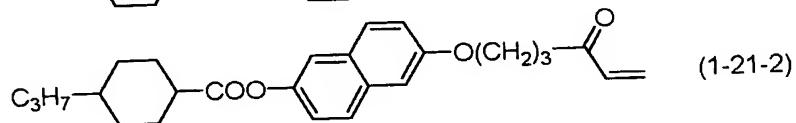
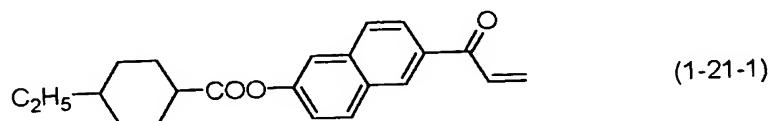
【0126】



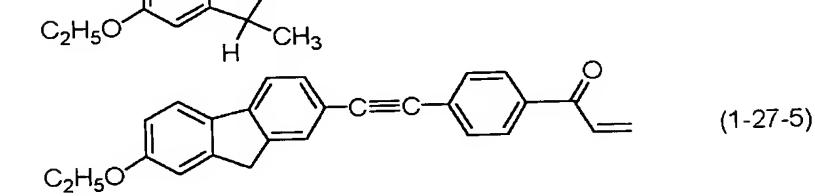
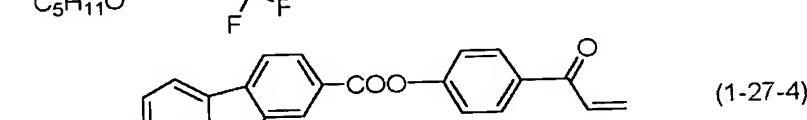
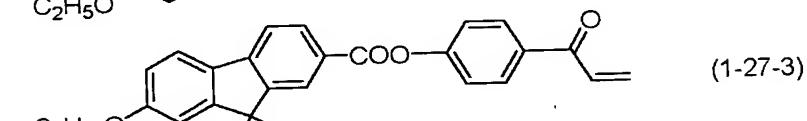
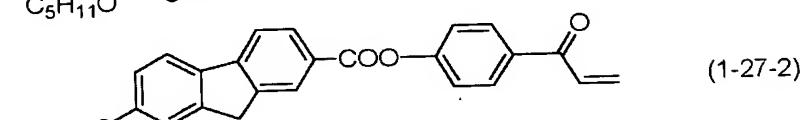
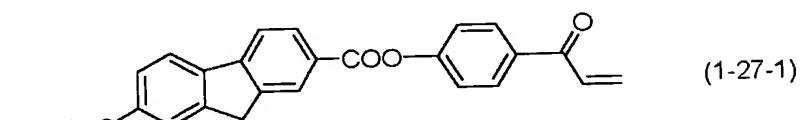
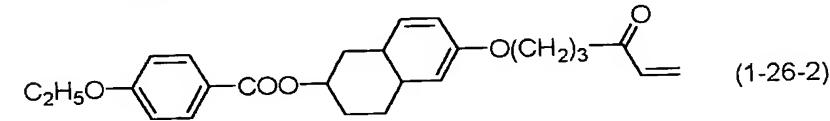
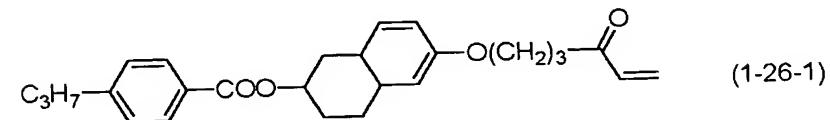
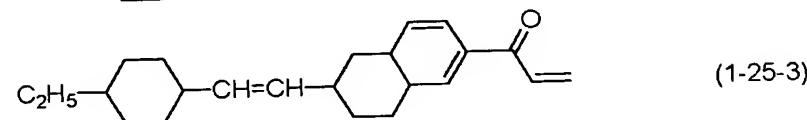
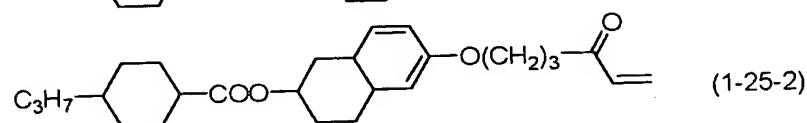
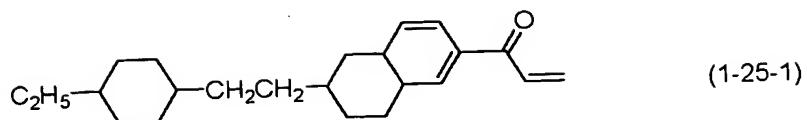
【0127】



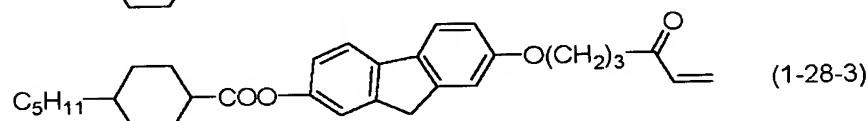
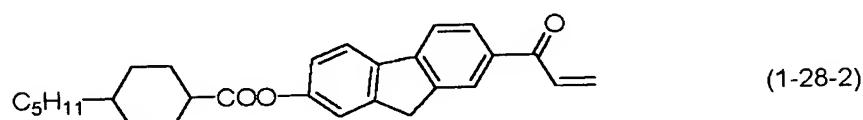
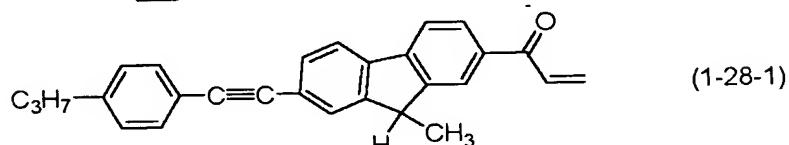
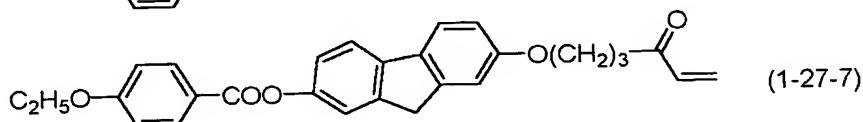
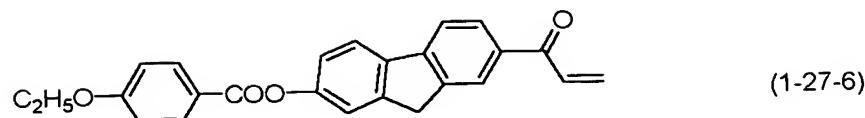
【0128】



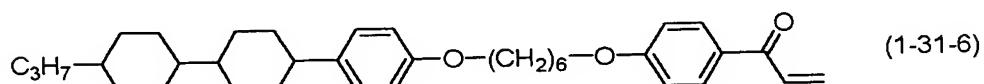
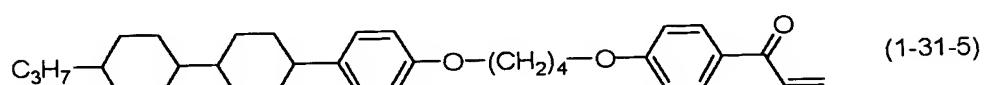
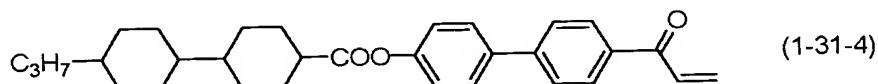
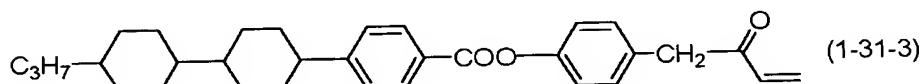
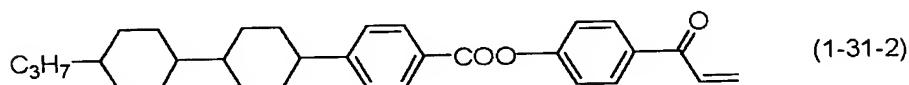
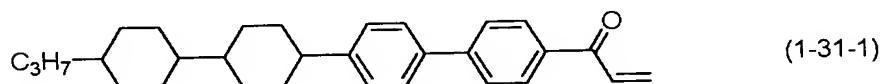
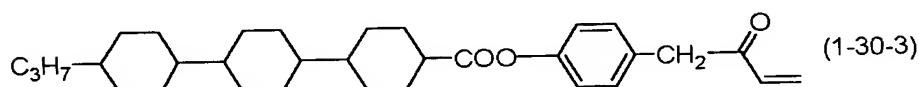
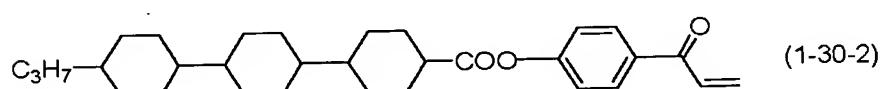
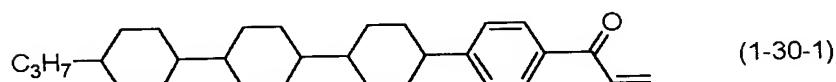
【0129】



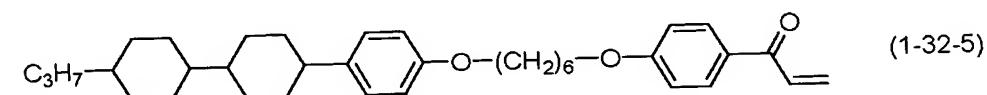
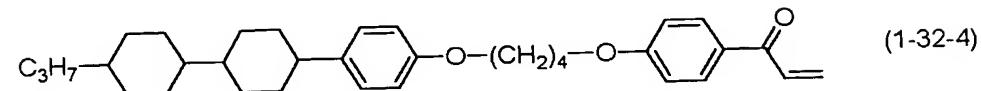
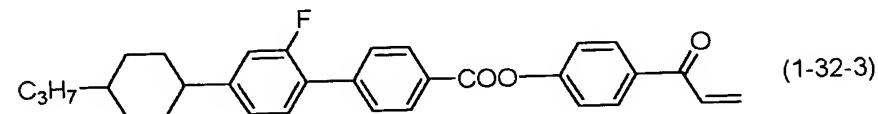
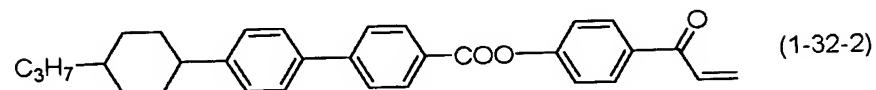
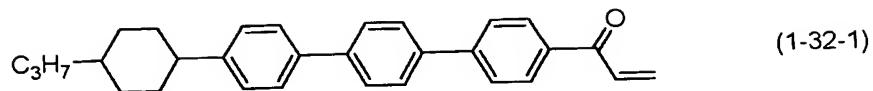
【0130】



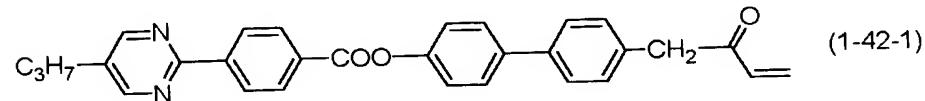
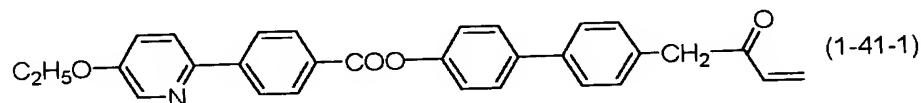
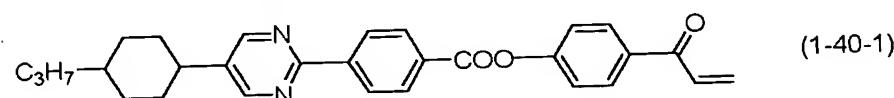
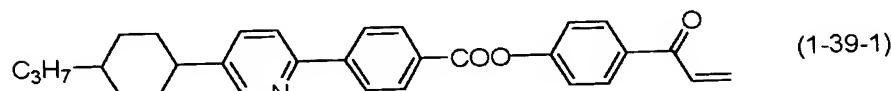
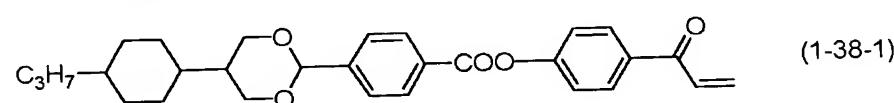
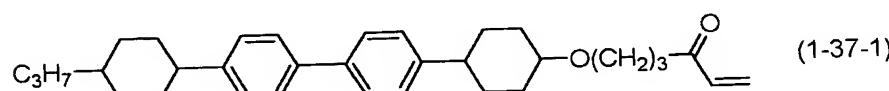
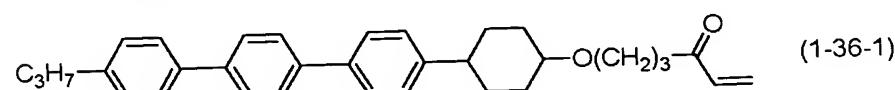
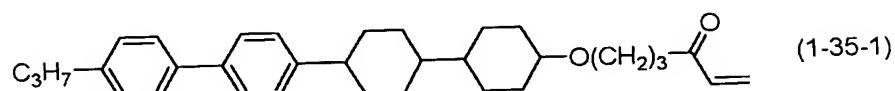
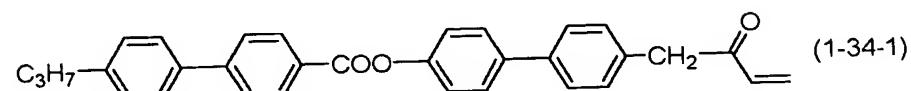
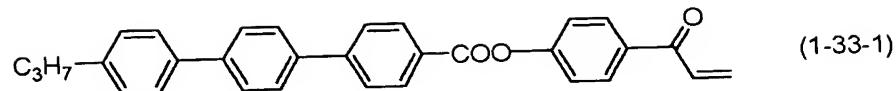
【0131】



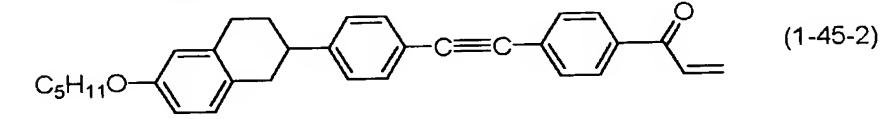
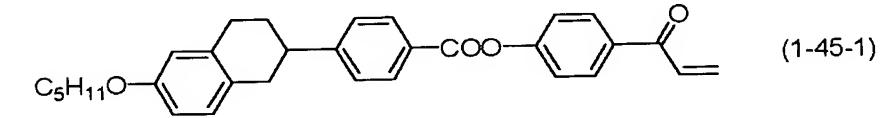
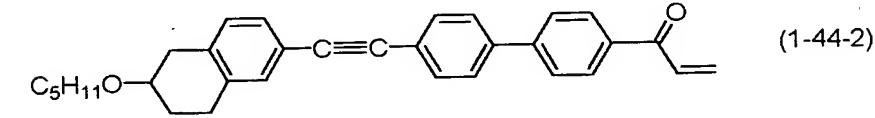
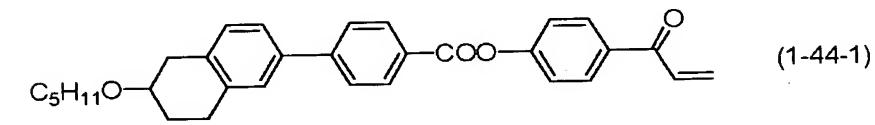
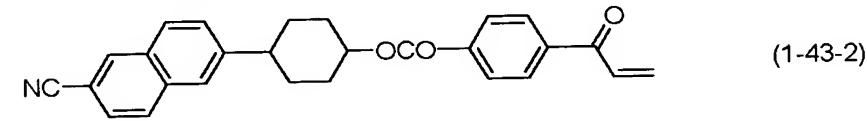
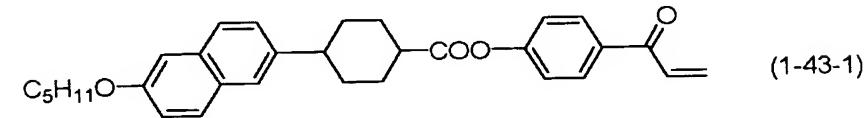
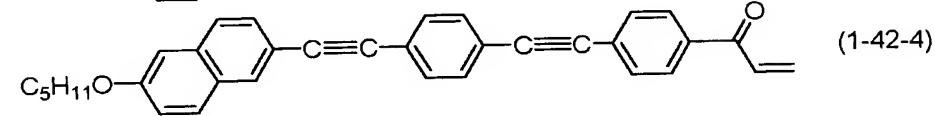
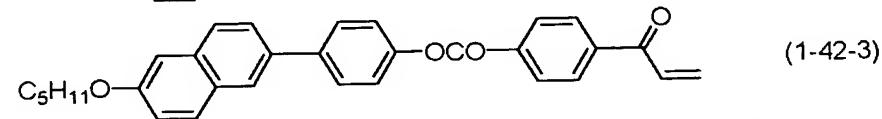
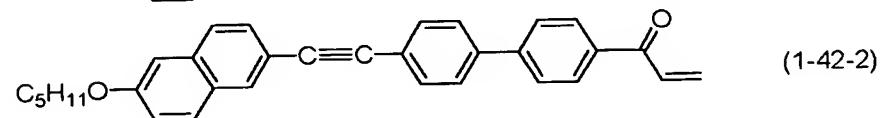
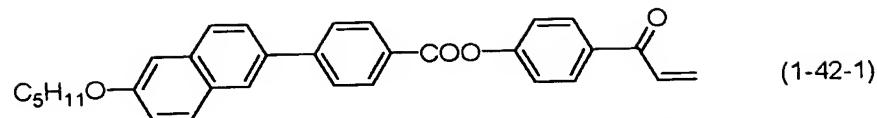
【0132】



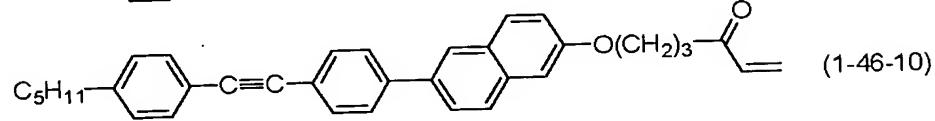
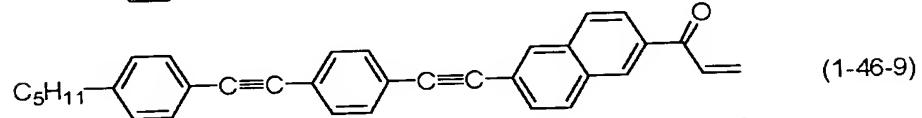
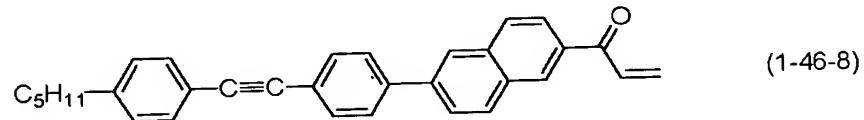
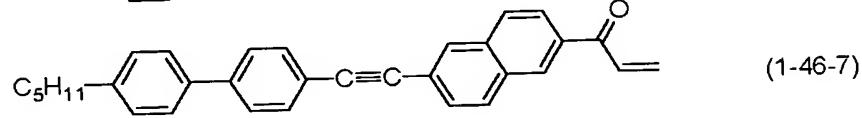
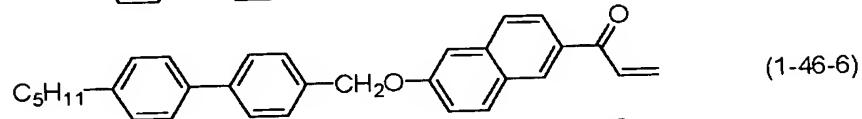
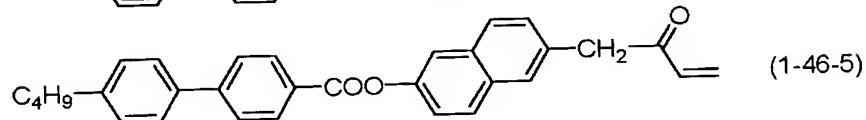
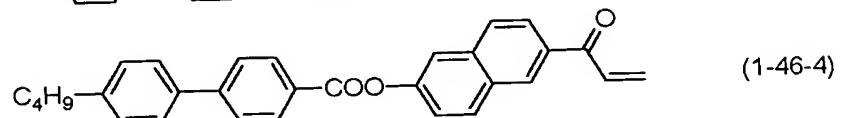
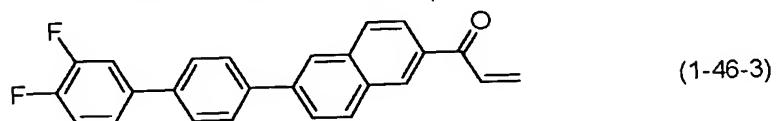
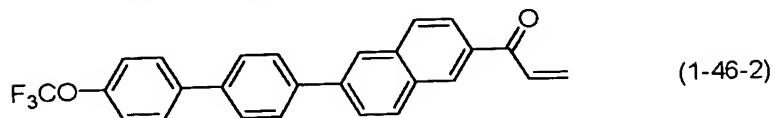
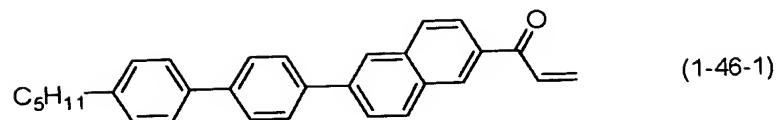
【0133】



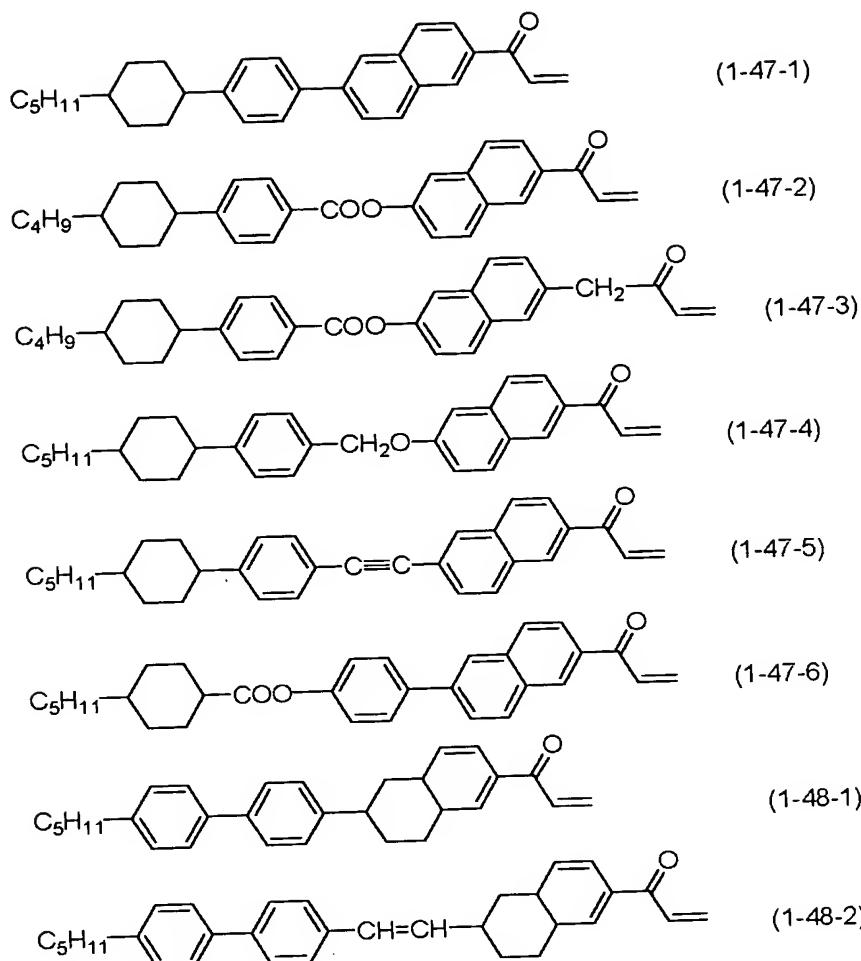
【0134】



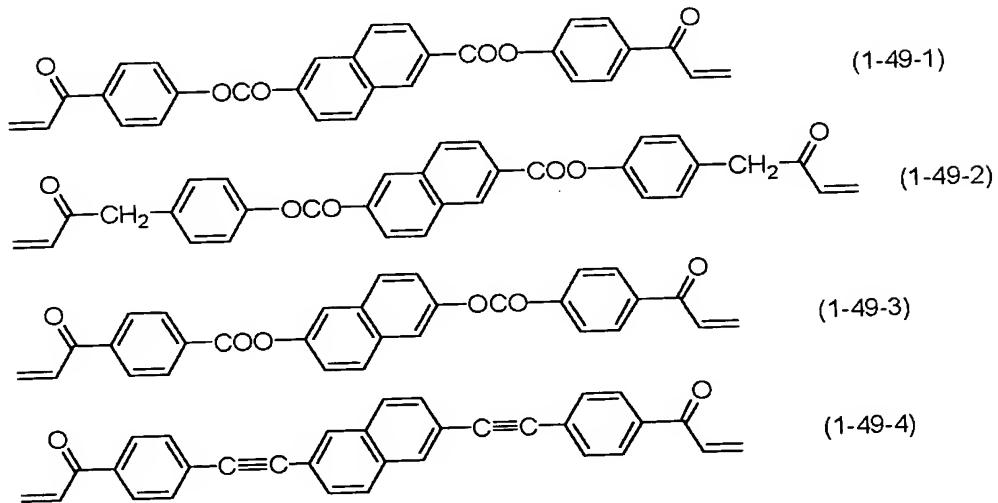
【0135】



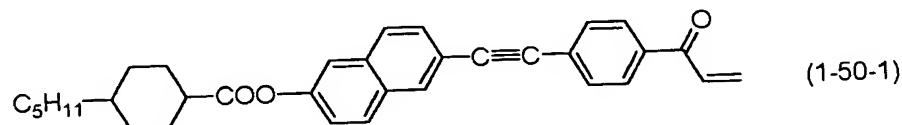
【0136】



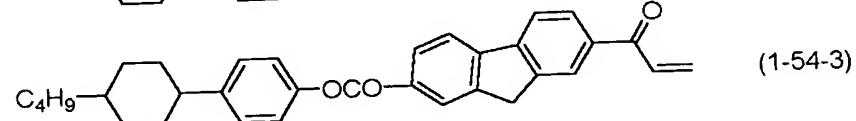
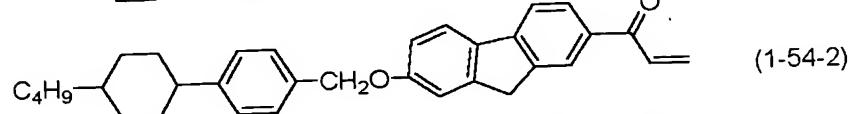
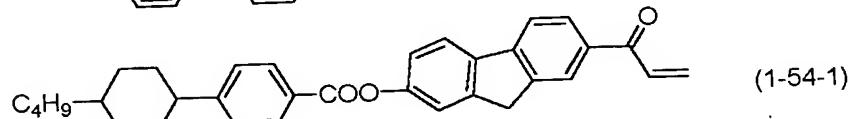
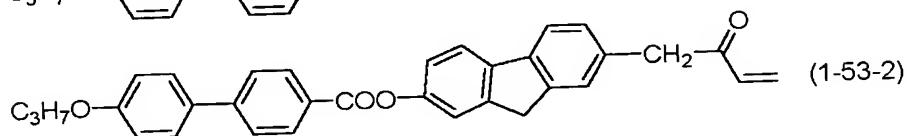
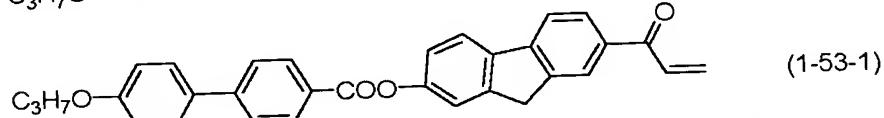
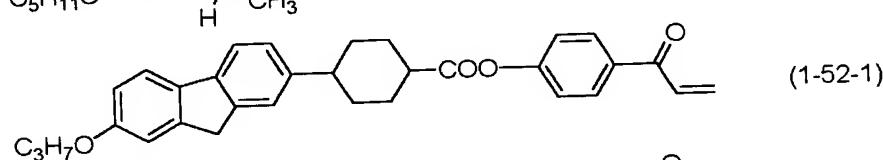
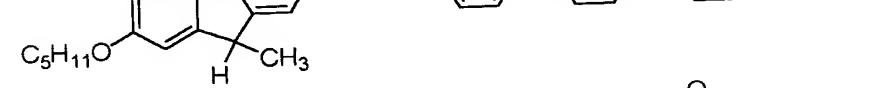
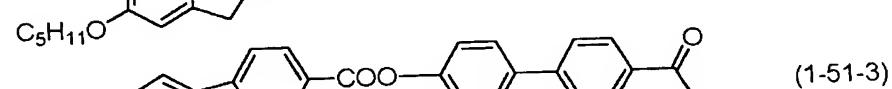
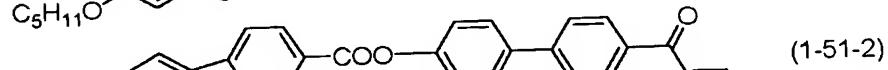
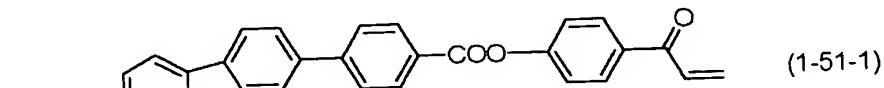
【0137】



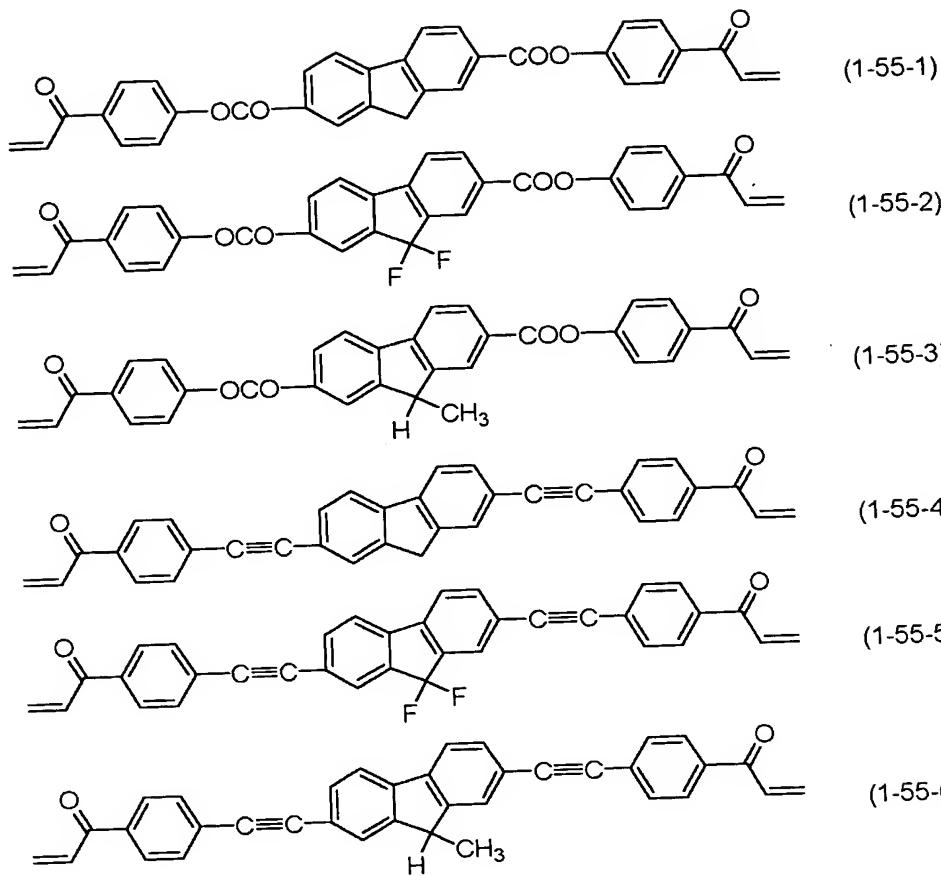
【0138】



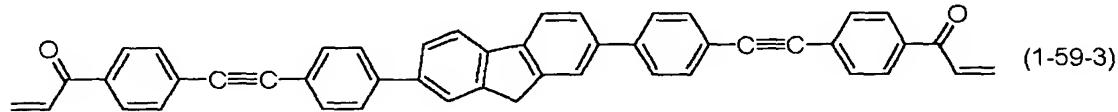
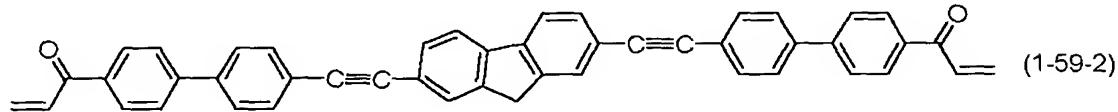
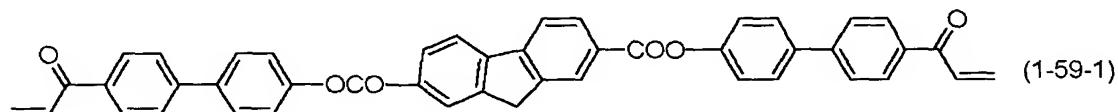
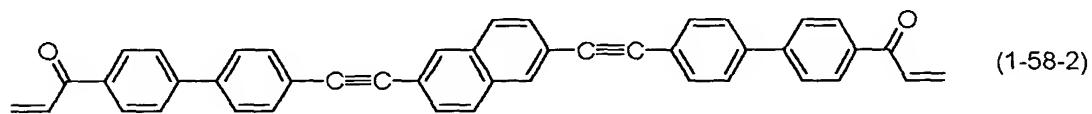
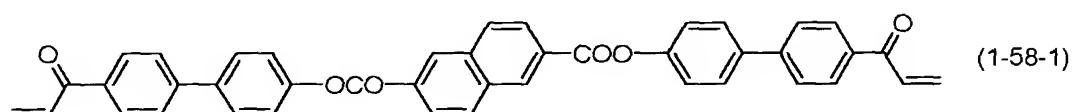
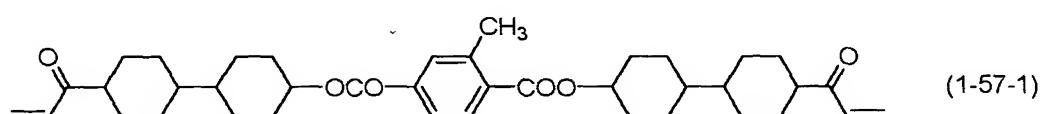
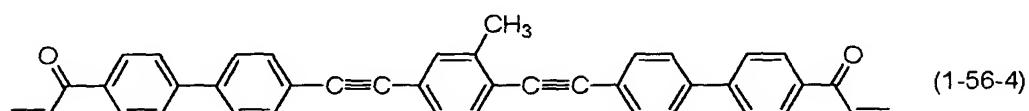
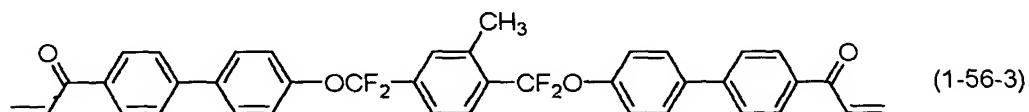
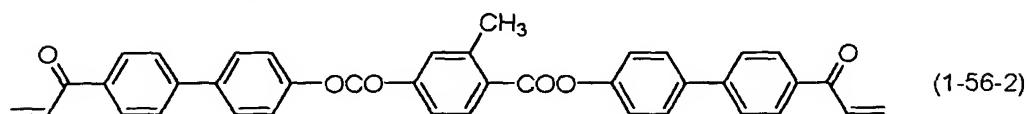
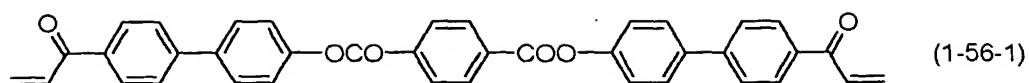
【0139】



【0140】



【0141】



【0142】

実施例 8

実施例 1 で製造した化合物（1-5-11）（10 mg）と光重合開始剤（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製のイルガキュアー 184；1 mg）とを混合して重合性の組成物を調製した。配向処理した 2 枚のガラス基板を、配向方向が平行になるように張り合わせ、間隔が 5 μm であるセルを作製した。このセルに組成物を 70 °C で注入した。この組成物は速やかにセルに注入することができ

た。この事実は、この組成物の粘度が小さいことを示す。セルを同温度にて偏光顕微鏡で観察したところ、ネマチック相のテキスチャーが認められた。波長365 nmの4 W紫外線ランプを用いて、紫外線を70°Cで3分間照射し重合体を製造した。セルを室温に戻し、得られた重合体からなる光学異方性体フィルムをガラス基板から剥がした。偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムは良好なホモジニアス配向であった。GPCによる重量平均分子量（M_w）は22,000、多分散度（M_w/M_n）は2.09であった。融点（T_m）は130°C以上であり、耐熱性に優れていた。フィルムの鉛筆硬度は3Hであった。

【0143】

実施例9

化合物（1-5-11）（5.0mg）、化合物（1-13-8）（5.0mg）、OPM-15（5.0mg）、および光重合開始剤（チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製のイルガキュアー184；4mg）を混合して重合性の組成物を調製した。配向処理したガラス基板と配向処理をしていないガラス板を張り合わせ、間隔が7μmであるセルを作製した。このセルに組成物を75°Cで注入した。この組成物は速やかにセルに注入することができた。この事実は、この組成物の粘度が小さいことを示す。セルを51°Cに冷却して偏光顕微鏡で観察したところ、均一なコレステリック相のテキスチャーが認められた。波長365 nmの4 W紫外線ランプを用いて、紫外線を55°Cで3分間照射した。セルは波長450～600 nmの領域において選択反射を示し、位相差板として使用できることを確認した。得られた光学異方性体フィルムをガラス基板から剥がした。GPCによる重量平均分子量（M_w）は13,500、多分散度（M_w/M_n）は2.11であった。融点（T_m）は130°C以上であり、耐熱性に優れていた。フィルムの鉛筆硬度は3Hであった。

【0144】

実施例10

実施例1で製造した化合物（1-5-11）（20重量%）、4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）シアノベンゼン（19.2重量%）、4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）シアノベンゼン（28.8重量%）、4

—(トランスー4-ヘプチルシクロヘキシル)シアノベンゼン(20.0重量%)、および4'-(トランスー4-ヘプチルシクロヘキシル)シアノビフェニル(12.0重量%)の組成物(100mg)と光重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製のイルガキュアー184;4mg)とを混合して、重合性の組成物を調製した。2枚のガラス基板を張り合わせ、間隔が5μmであるセルを作製した。得られた組成物をセルに40℃で注入した。セルに注入する際、この組成物は従来の組成物より速やかに注入できた。これはこの組成物の粘度が小さいことを示す。セルを偏光顕微鏡で観察したところ、ネマチック相のテキスチヤーが認められた。波長365nmの4W紫外線ランプを用いて、40℃で3分間紫外線を照射した。セルを室温に戻し、得られた光学異方性体フィルムをガラス基板から剥がした。偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムは良好なホモジニアス配向であった。

【0145】

実施例11

実施例1で製造した化合物(1-5-11)(10mg)、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル(0.1mg)およびベンゼン(100μL)をガラスのアンプルに入れた。これを-60℃に冷却して、真空ポンプで十分脱気したのちに封管した。このアンプルを70℃の水浴で24時間加熱した。得られた反応混合物を、メタノール(15mL)から3回再沈殿して重合体(8.1mg)を得た。GPCで測定した重量平均分子量(M_w)は29,000、多分散度(M_w/M_n)は1.99であった。重合体(1.025mg)を純水(1mL)に浸し10日間50℃で放置した。重合体を取り出しよく乾燥し重量を測定したところ1.028mgであった。本重合体の吸水率が小さいことがわかる。

【0146】

実施例12

実施例10で製造した重合体(5mg)をNMP(N-メチルピロリドン、1.0mL)に溶解させ、十分に洗浄した2枚のガラス板に塗布し、スピンドル法により均一な厚さにした。これらのガラス板を150℃で3時間加熱し、溶媒を除去した。ラビング布を装着したローラーで、2枚のガラス板の表面を一方向

にこすった。2枚のガラス板をラビング方向が同一になるように組み合わせ、間隔が $10\mu\text{m}$ であるセルを作成した。このセルにメルク社製の液晶組成物ZLI-1132を室温で注入した。液晶セル中の液晶組成物は均一なホモジニアス配向を示した。

【0147】

比較例1

水素化カルシウム上で蒸留し完全に乾燥したDMSO(100mL)にt-BuOK(5.7g)を加え10分間攪拌し、白色の懸濁液を得た。ここへ、5℃を保ちながら、実施例1(第1段)で製造した2-クロロエチル 4-メトキシフェニル ケトン(9.9g)をゆっくりと滴下した。反応混合物は速やかに黒色を呈した。同温度で5時間攪拌したのち、反応混合物を水(500mL)に投入しジエチルエーテルで抽出した。減圧下で溶媒を除去し残留物をNMRおよびGCで分析した。目的の4-メトキシフェニル ビニル ケトンに由来するスペクトルは一切観測されず、複雑な混合物のみが得られた。

【0148】

【発明の効果】

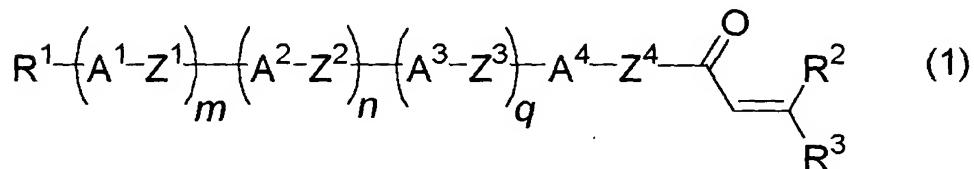
本発明の化合物は、液晶相の広い温度範囲を有し、他の化合物との優れた相溶性を有し、さらに、光学異方性などの必要な特性を有する液晶性化合物およびこの化合物を含有する液晶組成物に使用できる。本発明の重合体は、透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などの特性に優れ、この重合体から光学異方性体を製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液晶相の上限温度が高く、優れた相溶性や光学異方性などの必要な特性を有する重合性の液晶性化合物、透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性などの特性に優れた重合体、この重合体から製造した光学異方性体、この重合体を含有する液晶表示素子、および前記液晶性化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 式(1)で表されるビニルケトン誘導体。好ましいR¹は、水素、ハロゲン、-CN、-CF₃、-CF₂H、-CFH₂、-OCF₃、-OCF₂H、炭素数1～10のアルキル、アルコキシ、アルコキシアルキル、アルケニルである。好ましいR²およびR³は、水素である。好ましいA¹～A⁴は独立して、任意の水素がハロゲンで置き換えられてもよい1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレンなどである。好ましいZ¹～Z³は独立して、単結合、-(CH₂)₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-OCF₂-、-CF₂O-などである。好ましいZ⁴は、単結合、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-などである。m、nおよびqは独立して、0、1または2である。



【選択図】 なし

認定・付力口青幸及

特許出願の番号	特願 2002-300068
受付番号	50201546122
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 14 年 10 月 21 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 32 号

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596032100

【住所又は居所】 東京都中央区勝どき三丁目 13 番 1 号

【氏名又は名称】 チッソ石油化学株式会社

次頁無

特願 2002-300068

出願人履歴情報

識別番号 [000002071]

1. 変更年月日 1990年 8月23日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
氏 名 チッソ株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月14日
[変更理由] 名称変更
住 所 住所変更
氏 名 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
チッソ株式会社

特願 2002-300068

出願人履歴情報

識別番号 [596032100]

1. 変更年月日 1996年 3月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
氏 名 チッソ石油化学株式会社

2. 変更年月日 2002年 7月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区勝どき三丁目13番1号
氏 名 チッソ石油化学株式会社